KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: E. ÜHLEIN, Frankfurt a. M. · Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Band 161 | November 1958 | Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY FEB 2 '59

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin-Dahlem

Neue Untersuchungen über Fermentmodelle (mit 22 Abbildungen in 51 Einzeldarstellungen, 13 Schemata und 9 Tabellen 1

Lautsch, W., E. Schröder und *R. Krüger*, Teil I: Synthesen, optische und katalytische Eigenschaften der Fermentmodelle 2

Lautsch, W., W. Broser, K. Becker, I. Sommer, R. Pasedag, G. Kurth, H. Müller und *H. Jehring*, Teil II: Des Aktivierungsproblem 10

Lautsch, W., R. Wiechert, D. Heinicke, R. Rauhut und *W. Grimm*, Teil III: Makromolekulare Verbindungen mit Einschlußbezirken, Gaseinschlußsysteme und sterische Spezifität 28

Lautsch, W., B. Wiemer, P. Zschenderlein †, H. J. Kraege, W. Bandel, D. Günther, G. Schulz und *H. Gnichtel*, Teil IV: Synthesen von Fermentmodellen und von zyklischen Peptid-Disulfiden als Einschlußbezirke 36

From the Department of Colloid Science and Cavendish Laboratory, Cambridge (England) and Clarkson College, Potsdam, N. Y. (U.S.A.)

Horne, R. W., E. Matijević, R. H. Ottewill and *J. W. Weymouth*, An Electron Microscope and X-Ray Examination of the Influence of Dodecylpyridinium Iodide on the Formation of Silver Iodide Sols (with 11 figures in 17 details and 5 tables) 50

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 72 Abbildungen in 109 Einzeldarstellungen, 13 Schemata und 22 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Research Laboratories, Dept. Physical Chemistry, School of Chemistry, New South Wales University of Technology, St. Peters, N. S. W. (Australia)

Dintenfass, Leopold, A Study of Adsorption and Sedimentation in Titania Suspensions. Part I: Single and Homologous Polar Compounds in Non-Aqueous Systems (with 22 figures and 6 tables) 60

From the Research Laboratories, Dept. Physical Chemistry, School of Chemistry, New South Wales University of Technology, St. Peters, N. S. W. (Australia)

Dintenfass, Leopold, A Study of Adsorption and Sedimentation in Titania Suspensions. Part II: Binary and Ternary Systems of Adsorbates with Differing Polar Groups (with 17 figures and 2 tables) 70

Buchbesprechungen 81

Zur Besprechung eingegangene Bücher 83

Referate 83

Berichtigung 96

Demnächst erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · Etwa XIV, 500 Seiten mit 47 Abbildungen. 1958. Ganzleinen ca. DM 40,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 161 November 1958 Heft 1

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin-Dahlem

Neue Untersuchungen über Fermentmodelle*)

Mit 22 Abbildungen in 51 Einzeldarstellungen, 13 Schemata und 9 Tabellen

(Eingegangen am 31. Juli 1958)

Inhalt:

Teil I. Synthesen, optische und katalytische Eigenschaften der Fermentmodelle

Von *W. Lautsch, E. Schröder* und *R. Krüger* 2

Teil II. Das Aktivierungsproblem

Von *W. Lautsch, W. Broser, K. Becker, I. Sommer, R. Pasedag, G. Kurth, H. Müller* und *H. Jehring* 10

Teil III. Makromolekulare Verbindungen mit Einschlußbezirken, Gaseinschlußsysteme und sterische Spezifität

Von *W. Lautsch, R. Wiechert, D. Heinicke, R. Rauhut* und *W. Grimm* 28

Teil IV. Synthesen von Fermentmodellen und von zyklischen Peptid-Disulfiden als Einschlußbezirke

Von *W. Lautsch, B. Wiemer, P. Zschenderlein †, H. J. Kraege, W. Bandel, D. Günther, G. Schulz* und *H. Gnichtel* 36

*) Herrn Prof. Dr. *Otto Warburg* in Verehrung zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

Teil I:

Synthesen, optische und katalytische Eigenschaften der Fermentmodelle

Von W. Lautsch, E. Schröder und R. Krüger

Trotz unserer Kenntnisse der am Aufbau vieler Enzyme beteiligten Aminosäuren (2), ihrer Sequenzen (3) [Insulin (4), ACTH (5), Ribonuclease (6), Lysozym (7) usw.] und bisweilen ihres räumlichen Aufbaues [Cytochrom c (8)] kann man auch für jene Gruppe von Fermenten, die einen Aufbau aus Co- und Apoferment erkennen lassen, nur begrenzte Aussagen über deren Wirkungsmechanismus machen (9); denn seit der Auffindung der ersten Enzyme und der Deutung ihrer Wirkung als Biokatalysatoren, der Entdeckung immer neuer Enzymsysteme der alkoholischen Gärung, der Glykolyse und der Atmungskette durch *O. Warburg* (10), *H. von Euler* (11) u. a. stand die Frage nach der chemischen Konstitution der prosthetischen Gruppen und der Aufklärung der von ihnen katalysierten Teilreaktionen im Vordergrund des Interesses. Die Funktion der Apoenzyme, der Träger der prosthetischen Gruppen, ist, wie auch der Wirkungsmechanismus der der Zahl nach überwiegenden übrigen Enzyme, die einen Aufbau aus Co- und Apoenzym nicht erkennen lassen, in Dunkel gehüllt. Offensichtlich ist es Aufgabe der Modellforschung, durch Eliminierung der Teilvorgänge zur Klärung der charakteristischen, die Enzyme kennzeichnenden Funktionen, wie sie uns in Gestalt der Aktivierungsphänomene, der Substrat- und sterischen Spezifität begegnen, beizutragen.

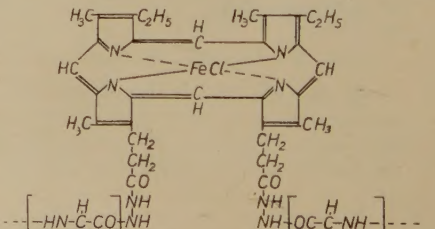
Unsere bisherigen Untersuchungen über wirkungsgruppensubstituierte makromolekulare Verbindungen vom Poly-[äthylenimin- (12), styrol- (13), vinylalkohol- (14), acrylsäure- (15), peptid- (16)]- sowie vom Zellulose- (17) Typus und ihre Prüfung als Fermentmodelle mit Hilfe der manometrischen Methode nach *Warburg* sowie auf polarographischem Wege haben zu einer Sonderstellung der *Peptidkette* geführt. Wir konnten zeigen, daß die Wirkungsgruppe durch die Peptidkette eine Aktivierung erfährt (18), welche in einer Erhöhung der Dehydrierungsgeschwindigkeit bzw. der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der polarographischen Reduktion des H_2O_2 (19) ihren Ausdruck findet. Wir haben die beobachteten Effekte sowohl auf eine *Energiefortleitung* (20) wie auch auf Zwischenstoffwirkungen (21) der Peptidkette zurückführen können.

Im folgenden sollen die bereits mitgeteilten Befunde und ihre Deutung erweitert und gestützt werden. Es wird deutlich werden, daß die Natur mit Hilfe der *Peptidstruktur* ihrer Enzyme die einfachste und gleichzeitig umfassendste Lösung ihrer biokatalytischen Probleme gefunden hat; denn nur die Peptidkette besitzt die Voraussetzungen, definierte Strukturen [*L. Pauling* u. Mitarb. (22)] mit räumlicher und sterischer Spezifität aufzubauen und zu stabilisieren, die Fähigkeit, in Redoxasen einen Elektronentransport vom Donator zum Akzeptor zu ermöglichen, Substrat und prosthetische Gruppe durch Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie *gerichtet* zu übertragen und dem Alterungsproblem durch beständigen Auf- und Abbau zu begegnen.

I. Synthesen, optische und katalytische Eigenschaften der Fermentmodelle

Von unseren Fermentmodellen haben wir die Mesohämin-poly(phenylalanin*glutaminsäure*) (18, 24) (Ia in Schema 1) (mit *E. Schröder*) bzw. die Mesohämin-poly-(phenylalanin*asparaginsäure*) (23) (Ib), sowie Mesohämin-poly-(phenylalanin*lysin*) (23) (Ic) (mit *R. Krüger*) untersucht im Hinblick auf:

1. optische und katalytische Eigenschaften,
2. Synthese der enantiomorphen und diastereomeren Formen,



Ia: $R = -CH_2-C_6H_5$ und $-(CH_2)_2COOH$
Ib: $R = -CH_2-C_6H_5$ und $-CH_2-COOH$
Ic: $R = -CH_2-C_6H_5$ und $-(CH_2)_4-NH_2$

Schema 1. Vgl. Text

Tabelle 1

O_2-Verbrauch und katalytische Wirkung der Fermentmodelle (20° C)

Versuchsreihe 1a

Fermentmodell	Substr.: p-Phenylendiamin[1]) O_2 mm³ nach 3 Stdn.	Katalyt. Wirkung
ohne Zusatz B 1	+ 43	—
Mesohämin-IX-dimethylester (5 γ Fe)	+ 66	+ 23
Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe) F 1	+ 236	+ 207
Mesohämindimethylester (5 γ Fe + Poly-DL-(phenylalaninglutaminsäure) (1:1) E 1	+ 86	+ 57
Poly-DL-(phenylalaninglutaminsäure) (1:1) P 1	+ 29	— 14

Versuchsreihe 1b

Fermentmodell	Substr.: p-Phenylendiamin[2]) O_2 mm³/h	Katalyt.Wirkung	Substr.: Tetrachlorsalizoin[4]) O_2 mm³/h	Katalyt.Wirkung
ohne Zusatz B 2	+ 15	—	+ 40	—
Mesohämin (5 γ Fe)	+ 35	+ 30	+ 72	+ 32
Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe) F 2	+ 57	+ 52	+ 66	+ 20
Mesohämin (5 γ Fe) + Poly-DL-(phenylalaninglutaminsäure) (1:1) E 2	+ 40	+ 35	+ 104	+ 58
Poly-DL-(phenylalaninglutaminsäure) (1:1) P 2	+ 5	— 10	+ 46	+ 6

Versuchsreihe 1c

Fermentmodell	Form	Substr.:L-Adrenalin[3]) O_2 mm³/h
Mesohämin (5 γ Fe)	—	—
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	L-L[5])	+ 70
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	L-L[6])	+ 70
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	L-DL[5])	+ 65
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Ee)	DL-L[5])	+ 65
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	DL-L[6])	+ 60
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	D-L[5])	+ 61
Mesohämin-poly-(phenylalanin-*glutaminsäure*) (1:1) (5 γ Fe)	D-L[6])	+ 67

Versuchsreihe 1d

Fermentmodell	Substr.: p-Phenylendiamin[1]) O_2 mm³/h	Katalyt. Wirkung
ohne Zusatz B 3	+ 14,3	—
Mesohämin (5 γ Fe)	+ 35	+ 20,7
Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin*asparaginsäure*) (1:1) (5 γ Fe) F 3	+ 69	+ 59,7
Mesohämin (5 γ Fe) + Poly-DL-(phenylalaninasparaginsäure) (1:1) E 3	+ 35	+ 25,7
Poly-DL-(phenylalaninasparaginsäure) (1:1) P 3	+ 9,3	— 5,0

Versuchsreihe 1e

Fermentmodell	Substr.: L-Adrenalin[3]) O_2 mm³/h
ohne Zusatz B 4	—
Mesohämin (5 γ Fe)	+ 71
Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin*lysin* · HBr) (1:2) (5 γ Fe) F 4	+ 196
Mesohämin (5 γ Fe) + Poly-DL-(phenylalaninlysin · HBr) (1:2) E 4	+ 67
Poly-DL-(phenylalaninlysin · HBr) (1:2) P 4	+ 22

[1]) 45,3 mg p-Phenylendiamin in 5 cm³ Phosphatpuffer p_H 7,3 + 0,2 cm³ Dioxan.
[2]) 43 mg p-Phenylendiamin in 4,8 cm³ Phosphatpuffer p_H 7,3 + 0,2 cm³ Pyridin, aufgefüllt auf 6 cm³.
[3]) 10 mg L-Adrenalin in 5,8 cm³ Wasser + 0,2 cm³ Dioxan bei $p_H \sim 6$.
[4]) 5 mg Tetrachlorsalizoin in 5,8 cm³ Phosphatpuffer p_H 7,3 + 0,2 cm³ Pyridin.
[5]) Durch alkalische Verseifung der γ-Methylester.
[6]) Aus γ-Benzylester durch HBr-Spaltung.

3. Endgruppen und Aminosäuresequenzen,
4. grundmolekulare Drehungen und deren Beziehungen zum Peptidkettenaufbau.

1. Optische und katalytische Eigenschaften

Aus Abb. 1 entnimmt man, daß der Mesohäminester (I) in Pyridin überwiegend als Hämochromogen vorliegt, während die am Polypeptid haftende Wirkungsgruppe ein Hämichromogen-Spektrum (II) liefert; erst durch Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Hydrazin, werden die Hämochromogenbanden des Fermentmodelles entwickelt (III). Danach tendiert die nicht gebundene (freie) Wirkungsgruppe zur zweiwertigen, die am Polypeptid haftende zur dreiwertigen Stufe (18).

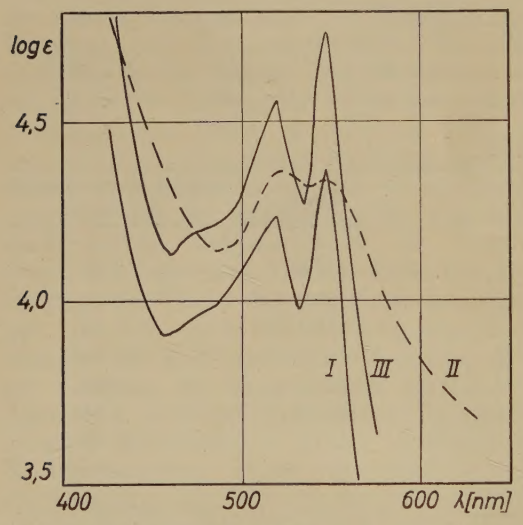


Abb. 1. Absorptionsspektren in Pyridin. I. Mesohämin-IX-dimethylester. II. Mesohämin-IX-poly-(DL-glutaminsäure-DL-phenylalanin). III. II mit Hydrazin

Man entnimmt Tab. 1, daß die Poly-(phenylalaninglutaminsäure) (P_1, P_2) die Dehydrierung des p-Phenylendiamins hemmt, und daß unter Berücksichtigung dieser Hemmung die Mesohämin-poly-(phenylalaninglutaminsäure) 8 mal [Ester, vgl. Versuchsreihe 1a (18)] bzw. $2^1/_2$ mal [Säure, vgl. 1b (24)] so wirksam ist wie die prosthetische Gruppe. Von den untersuchten Endiolen erwies sich das Tetrachlorsalizoin als dehydrierbar; bemerkenswert ist, daß hier die Mischung aus Mesohämin und Polypeptid (E_2) eine höhere Dehydrierungsgeschwindigkeit zeigte als das Fermentmodell (F_2). Auch α-Furoin und α-Pyridoin erweisen sich als dehydrierbar. Die enantiomorphen und diastereomeren Formen (Versuchsreihe 1c) unserer Fermentmodelle haben wir gegenüber L- und D-Adrenalin geprüft. Sie zeigten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der DL-Form, auch ergab sich, daß die Verseifungsmethode (alkalische Verseifung der Methylester bzw. HBr-Spaltung der Benzylester) keinen Einfluß auf die katalytische Wirkung erkennen ließ. Wir vermuten, daß die verseifend wirkenden Agenzien die ursprüngliche α-Konfiguration der Polypeptid*ester* zum Teil zerstören bzw. daß die Häufigkeit der Glutaminsäure-Komponente in den 1:1 copolymeren Peptiden beim Vorliegen derselben als Anion infolge der elektrostatischen Abstoßung in wäßriger Lösung „eine zum mindesten abschnittsweise . . . erzwungene gestreckte Polypeptidkette nach Art der β-Konfiguration" (25) herbeiführt, konnten wir doch durch das Studium der Zeitabhängigkeit der katalytischen Wirkung an Cytochrom-Modellen (26) die Bedeutung von Ordnungszuständen in Lösung zeigen.

Die Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin*asparaginsäure*) (F_3 in Versuchsreihe 1d) zeigte gegenüber p-Phenylendiamin eine etwa 3 mal so hohe katalytische Wirkung wie die prosthetische Gruppe (23).

Mesohämin-poly-(phenylalanin*lysin*) (F_4 in Versuchsreihe 1e), das wir aus Löslichkeitsgründen ohne Pufferzusatz bei $p_H \sim 6$ prüfen mußten, erwies sich gegenüber Adrenalin, welches bei diesem p_H-Wert nur eine sehr geringe Autoxydation zeigt, als stark oxydatisch wirksam, die Dehydrierungsgeschwindigkeit zeigte etwa den dreifachen Wert der Wirkungsgruppe (23).

2. Synthesen der enantiomorphen und diastereomeren Formen

Zur Darstellung der L,L-, D,L-, DL,L-, L,DL- und D,DL-Formen (24, 23) der freien Polypeptidcarbonsäuren verwendeten wir die von *V. Bruckner* und *J.* und *K. Kovács* (27) beschriebene alkalische Verseifung in Gegenwart von $Cu(OH)_2$. Unter den von uns ermittelten Bedingungen (50°/0,5 n NaOH) war nur ein geringer Abfall der spezifischen Drehung zu beobachten, auch die prosthetische Gruppe unterlag keiner Veränderung. Das Verfahren mit HBr-Eisessig von *D. Ben-Ishai* (28), *M. Sela* und *P. Katchalski* (29) zur Abspaltung der Cbo-Gruppe bzw. von *B. G. Overell* und *V. Petrow* (30) zur Benzylesterspaltung konnte ebenfalls zur Gewinnung der enantiomorphen bzw. diastereomeren Form der Fermentmodelle Verwendung finden. Dagegen führt die Hydrazinolyse der Estergruppen nach *V. Bruckner* und

Tabelle 2

Spezifische Drehungen von Poly-glutaminsäure und Poly-(phenylalaninglutaminsäuren) (Molverhältnis 1:1) sowie nach Hydrolyse der Polyester, Aminosäureester, sowie nach Behandlung bzw. Auflösung von Glutaminsäure und Phenylalanin

Nr.	Ursprung, Verseifungsverfahren	$-[\alpha]_D^{20}$ der Polysäure[1])	$+[\alpha]_D^{20}$ der Aminosäuren u. Aminosäuregemische in 24% HBr
1. D-H-Phe-OH[3])			5,6°
2. D-H-Phe-OH[2])			5,4°
3. L-H-Glu-OH[3])			30,5°
4. L-H-Glu-OH[2])			28 °
5. L-H-Glu-γ-Bz-OH[3])			24,2°
6. L-H-Glu-γ-Bz-OH[2])			27,5°
7. D-H-Phe-OH+DL-H-Glu-OH[2])			5,5°
8. H(D-Phe-DL-Glu)$_n$OH	Methylester, NaOH/$Cu(OH)_2$	3°	5,2°
9. H(D-Phe-DL-Glu)$_n$OH[2])	Benzylester, HBr-Eisessig	4°	5,7°
10. D-H-Phe-OH+L-H-Glu-OH[3])			18,7°
11. D-H-Phe-OH+L-H-Glu-OH[2])			16,9°
12. D-H-Phe-OH+L-H-Glu-γ-Bz-OH[2])			16,3°
13. H(D-Phe-L-Glu)$_n$-OCH_3			16,9°
14. H(D-Phe-L-Glu-γ-Bz)$_n$OH[2])	Methylester, NaOH/$Cu(OH)_2$	24°	14,6°
15. H(D-Phe-L-Glu)$_n$OH[2])	Benzylester, HBr-Eisessig	25°	14,3°
16. H(L-Glu)$_n$OH[2])	Methylester, NaOH/$Cu(OH)_2$	77°	26,7°
17. H (L-Glu)$_n$OH	Methylester, Hydrazin	74°	nicht untersucht
18. H (L-Glu)$_n$OH[2])	Benzylester, HBr-Eisessig	75°	26,7°
19. H (L-Glu)$_n$OH	Benzylester, HBr-Nitrobenzol	74°	nicht untersucht
20. D-H-Phe-OH+ +L-H-Glu-γ-Methyl-OH[2])			16,8°
21. H(D-Phe-L-Glu-γ-Methyl)$_n$[2])-OCH_3			16,7°
22. H(L-Phe-L-Glu)$_n$OH	Methylester, NaOH/$CuOH_2$	38°	nicht untersucht
23. H(L-Phe-L-Glu)$_n$OH	Benzylester, HBr-Eisessig	36°	nicht untersucht

[1]) In 0,5 n NaOH (1 dm, $c = 1$).
[2]) Nach 6-stündiger Hydrolyse bzw. Behandlung der Polypeptidsäuren, der Aminosäureester bzw. der Aminosäuren in 48% HBr.
[3]) Ohne Behandlung, nur Auflösung in 24% HBr.

J. und K. Kovács (27) und nachfolgende Hydrolyse der Polyhydrazide an Fermentmodellen zur Abspaltung der prosthetischen Gruppe.

Tab. 2 zeigt die beobachteten Drehungen nach der Hydrolyse mit 48%iger HBr von den aktiven copolymeren Methyl- und Benzylestern unter Vergleich mit den monomeren Aminosäuren nach Lösung bzw. nach Hydrolyse ihrer Ester unter vergleichbaren Bedingungen.

Da D-Phenylalanin unter den *Hydrolyse*bedingungen nicht racemisiert wird (1 und 2 in Tab. 2), L-Glutaminsäure nur einen geringen Drehungsabfall zeigt (3 und 4), D-Phenylalanin in dem copolymeren Peptid ebenfalls keine wesentliche Veränderung der spezifischen Drehung erleidet (7, 8 und 9), kann man aus dem Vergleich von 20 und 21 schließen, daß im copolymeren Poly-D-phenylalanin-L-glutaminsäuremethylester die Komponenten im Molverhältnis 1:1 vorliegen. Der Drehungsbeitrag der Phenylalaninkomponente (vgl. 7, 8 und 9) wie auch der Glutaminsäurekomponente (vgl. 12 und 13 bzw. 4, 16 und 18) erfährt bei der *Verseifung* von copolymeren Peptiden keine Veränderung. Die Glutaminsäurekomponente ist in den copolymeren Peptiden empfindlicher als in der reinen Poly-glutaminsäure (vgl. 4, 16–18 und 11–15).

3. Endgruppen und Aminosäuresequenzen

Nach dem DNFB-Verfahren von *F. Sanger* (31) bestimmten wir die *N-endständige Aminosäure* in den Poly-(phenylalanin-*glutamin*säuren) (24), in den Poly-(phenylalanin-*asparagin*säuren) (23), sowie in den Fermentmodellen bei wechselndem Molverhältnis [Umsetzung mit DNFB, Hydrolyse der DNP-Polypeptide (48% HBr, 24 Std./100°), anschließende Extraktion mit Äther und papierchromatographische Trennung (Phosphatpuffer p_H 6, tertiärer Amylalkohol) nach *S. Blackburn* und *A. G. Lowther* (32)].

Man entnimmt Tab. 3, daß in den copolymeren Peptiden *beide Komponenten* als N-endständige Aminosäuren *nachweisbar* sind.

Die *C-endständigen Aminosäuren* bestimmten wir mit Hilfe des von *F. Wessely* (33) bzw.

Tabelle 3

N- und C-endständige Aminosäuren in Poly-glutaminasparaginsäuren und Poly-phenylalaninglutamin(asparagin)-säuren und Fermentmodellen mit wechselndem Molverhältnis.

Aminosäuren bzw. Peptide	Mol-verhältnis	N-endständige Aminosäuren R_F-Werte		C-endständige Aminosäuren R_F-Werte Butanol:Eisessig:H_2O = 4:1:1 Hydrazinolyse				Essigester:Pyridin: H_2O = 4:2:2 Hydrazinolyse		
		DNP-Phe	DNP-Glu	12 Std./100° Phe	12 Std./100° Glu	24 Std./100° Phe	24 Std./100° Glu	12 Std./100° Phe	12 Std./100° Glu	12 Std./150° Phe
1. H-Glu-OH	—	—	$0{,}14_8$							
2. H-Phe-OH	—	0,45	—	$0{,}45_7$	—					
3. H-Phe-Phe-OH	—			$0{,}46_3$	—					
4. H $(Phe\text{-}Glu)_n$OH	2:1	0,44	$0{,}11_2$	$0{,}46_7$	0,17	$0{,}44_3$	$0{,}17_1$	$0{,}57_8$	0,14	0,57
	1:1	$0{,}45_5$	$0{,}12_7$	$0{,}45_8$	$0{,}16_7$	$0{,}44_1$	$0{,}16_8$	$0{,}58_2$	$0{,}14_7$	$0{,}56_7$
	1:2	0,46	$0{,}11_8$	$0{,}45_7$	$0{,}16_7$	—!	$0{,}15_7$	$0{,}58_6$	$0{,}14_3$	$0{,}57_2$
5. H $(Phe\text{-}Glu)_n$$OCH_3$ γ-OCH_3	1:1			$0{,}45_7$	—!			$0{,}57_5$	—!	0,58
6. H $(Glu)_n$OH	—						$0{,}15_7$	—	$0{,}14_2$	—

		DNP-Phe	DNP-Asp	Phe	Asp
1. H-Phe-OH		0,49		$0{,}49_6$	
2. H-Asp-OH			0,02		0,16
3. H $(Phe\text{-}Asp)_n$OH	1:2	0,42; 0,50	0,06		$0{,}17_4$
	1:1	0,43; 0,53	0,04		$0{,}17_8$
	3:2	0,43; 0,50	0,03		$0{,}17_8$
4. Mesohämin-hydrazid-$(Phe\text{-}Asp)_n$H	1:1	0,40; 0,51	0,07		0,18
	3:2	0,43; 0,51	0,00		$0{,}17_5$
5. H-Asp-Phe-Phe-OH ..				$0{,}51_7$	
6. H-Phe-Asp-OH					$0{,}15_6$
7. H $(Asp)_n$OH					$0{,}17_4$

S. Akabori (34) beschriebenen Hydrazinolyse-Verfahrens, nach welchem die C-endständige Aminosäure als freie Carbonsäure anfällt, während die Aminosäure-Reste der Kette als Benzalverbindung abgetrennt werden. Zum sicheren Nachweis der C-endständigen Aminosäuren war die Analyse unter *wechselnden* Hydrazinolyse-Bedingungen erforderlich, da sich sonst Phenylalanin und Glutaminsäure bei Prüfung des Poly*esters* dem Nachweis entziehen können (vgl. !). Der zunächst überraschende Befund, daß auch bei den *meso-hämin*substituierten Polypeptiden eine C-*end*ständige Aminosäure gefunden wird (Asparaginsäure), beruht auf der Tatsache, daß die Wirkungsgruppe bei der Hydrazinolyse bereits unter sehr viel milderen Bedingungen abgespalten wird und bei der Verseifung eine Spaltung von Peptidbindungen sich nicht vermeiden läßt. Auch muß eine Kettenumkehr über Harnstoffgruppen, bedingt durch Spaltung des N-Carbonsäureanhydrids an der NH-benachbarten CO-Gruppe, in Betracht gezogen werden.

Die Frage, ob man es bei copolymeren Peptiden und bei den entsprechenden Fermentmodellen mit einem *statistischen* Aufbau der Polypeptidkette zu tun hat oder ob – beim Molverhältnis 1:1 – die beiden Komponenten regelmäßig alternierend die Kette aufbauen, war der Anlaß, eine *Partial*hydrolyse durchzuführen, wie sie von *F. Sanger* (35), *V. du Vigneaud* (36), *H. Tuppy* (37) u. a. erfolgreich zur Aufklärung von Hormonen mit Polypeptidcharakter und Cytochrom c verwendet wurde.

Hydrolisiert man (vgl. Tab. 4) die als Spaltstücke der Poly-phenylalaninglutamin-(asparagin-)säuren in Betracht kommenden Di- und Tripeptide sowie die genannten Polypeptide unter wechselnden Bedingungen (konz. HCl, 50°, 2, 4 und 6 Tage), so beobachtet man, daß die Dipeptide in den angegebenen Zeiten teilweise gespalten, teilweise noch nachweisbar sind, während die Tripeptide schon nach 2 Tagen gespalten werden, und zwar bevorzugt an der gemischten Peptidbindung. Die rasche Hydrolyse

der Tripeptide hat zur Folge, daß diese als Zwischenprodukte der Hydrolyse der Polypeptide nicht nachweisbar sind. Als Spaltstücke der Poly-phenylalaninglutaminsäuren (24) wurden H-Phe-Phe-OH, H-Phe-Glu-OH (H-Glu-Phe-OH) und H-Glu-Glu-OH, von den Polyphenylalaninasparaginsäuren (23) die entsprechenden Dipeptide gefunden, aus der Intensität der Flecken im Chromatogramm war erkennbar, daß die Asp-Asp-Sequenz häufiger bei dem Molverhältnis 1:1 als bei dem Molverhältnis 3:2 vorlag, entsprechende Beobachtungen wurden für die Phe-Phe-Sequenz gemacht.

Der Nachweis von H-Phe-Phe-OH und H-Glu-Glu-OH bzw. von H-Phe-Phe-OH und H-Asp-Asp-OH auch für das Molverhältnis 1:1 schließt einen regelmäßig alternierenden Aufbau aus den Komponenten aus, der Aufbau der Polypeptidkette während der Polykondensation erfolgt statistisch.

4. Grundmolekulare Drehungen und Peptidkettenaufbau

Das Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu den, kürzlich aus den Enddrehungen von copolymeren Peptiden mit wechselndem Molverhältnis abgeleiteten Aussagen über den Kettenaufbau in copolymeren Peptiden (38).

Aus den beobachteten Enddrehungen von copolymeren Peptiden, in welchen die *eine Komponente racemisch* ist, z. B. in dem Stoffpaar L-Glutaminsäure-γ-benzylester-DL-Leucin (III, Abb. 2a), läßt sich die grundmolekulare Drehung $[M]_1$ für die Glutaminsäure-Komponente ermitteln; entsprechendes gilt für die D- bzw. die L-Leucin-Komponente in dem Poly-(DL-Glutaminsäure-γ-benzylester-D bzw. L-Leucin) (I und II). Bei Kenntnis von M_1 läßt sich in den entsprechenden Stoffpaaren, in welchen auch die *2. Komponente optisch aktiv* ist, z. B. im Stoffpaar L-Glutaminsäure-γ-benzylester-D- bzw. L-Leucin (I und II in Abb. 2b), der Drehungs-

Tabelle 4

Partialhydrolyse (konz. HCl 50°) von Peptiden nach 2, 4 und 6 Tagen
Lösungsmittel: Methyläthylketon:Pyridin:Wasser = 4:2:2 (Laufzeit 4–5 Stunden absteigend)
Papier: *Schleicher* und *Schüll* 2043 bm; + = andeutungsweise erkennbar.

Peptid	H-Glu-Glu-OH Nach Tagen			H-Glu-OH Nach Tagen			H-Glu-Phe-OH H-Phe-Glu-OH Nach Tagen			H-Phe-OH Nach Tagen			H-Phe-Phe-OH Nach Tagen		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6
H-Phe-Phe-OH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$0{,}53_4$	$0{,}56_4$	$0{,}56_9$	$0{,}67_6$	0,68	$0{,}68_4$
H-Phe-Glu-OH	—	—	—	$0{,}08_7$	$0{,}12_4$	$0{,}12_8$	$0{,}22_9$	$0{,}27_3$	$0{,}27_3$	0,53	$0{,}56_4$	$0{,}56_8$	—	—	—
H-Glu-Phe-OH	—	—	—	$0{,}09_7$	$0{,}12_5$	0,11	$0{,}22_1$	$0{,}24_4$	$0{,}21_5$	0,54	$0{,}56_6$	$0{,}55_3$	—	—	—
H-Glu-Glu-OH	$0{,}05_4$	$0{,}05_2$	$0{,}05_2$	$0{,}15_7$	$0{,}14_3$	$0{,}14_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H-Phe-Phe-Glu-OH	—	—	—	$0{,}09_5$	$0{,}12_5$	0,11	+	—	—	$0{,}53_5$	$0{,}56_4$	$0{,}55_6$	$0{,}67_4$	$0{,}68_8$	$0{,}67_8$
H-Phe-Glu-Phe-OH	—	—	—	$0{,}12_5$	$0{,}11_5$	—	—	+	—	$0{,}56_8$	$0{,}56_4$	—	—	—	—
H-Glu-Glu-Phe-OH	$0{,}05_3$	$0{,}04_4$	$0{,}03_6$	$0{,}13_6$	$0{,}14_1$	$0{,}12_5$	+	$0{,}25_6$	+	$0{,}58_3$	$0{,}59_5$	0,58	—	—	—
H-Glu-Phe-Phe-OH	—	—	—	$0{,}13_6$	$0{,}14_5$	$0{,}10_3$	$0{,}24_6$	$0{,}25_3$	$0{,}19_5$	$0{,}57_8$	$0{,}58_5$	$0{,}54_4$	—	—	0,66
H(Phe-Glu)$_n$OH (2:1)	$0{,}04_5$	$0{,}03_1$	+	$0{,}14_4$	$0{,}10_3$	$0{,}10_9$	$0{,}26_6$	$0{,}22_5$	$0{,}23_7$	+	$0{,}54_5$	$0{,}55_1$	0,71	$0{,}67_5$	$0{,}68_4$

	H-Asp-Asp-OH			H-Asp-OH			H-Asp-Phe-OH H-Phe-Asp-OH			H-Phe-OH			H-Phe-Phe-OH		
H-Asp-Asp-OH	0,02	$0{,}06_6$	$0{,}01_8$	$0{,}08_3$	$0{,}10_6$	$0{,}07_7$									
H-Asp-Phe-OH				$0{,}08_2$	$0{,}09_6$	$0{,}10_5$	0,23	$0{,}26_8$	$0{,}28_9$	0,53	0,56	0,55			
H-Asp-Phe-Phe-OH	$0{,}10_2$	$0{,}10_4$	$0{,}10_6$							0,54	$0{,}53_5$	0,54	$0{,}66_6$	$0{,}65_7$	$0{,}66_5$
H-Phe-Phe-OH										0,54	0,52	$0{,}54_7$	$0{,}68_2$	$0{,}64_3$	$0{,}66_4$
H-Phe-Asp-OH				$0{,}08_2$	$0{,}08_3$	$0{,}10_2$	$0{,}21_6$	$0{,}22_2$	0,25						
H-(Phe-Asp)$_n$OH (1:1)	$0{,}02_7$	$0{,}02_5$	$0{,}02_3$	$0{,}08_4$	$0{,}08_2$	$0{,}09_2$	0,20	$0{,}19_6$	$0{,}21_5$	0,55	0,54	0,55	0,68	$0{,}65_2$	$0{,}69_2$
(3:2)	$0{,}02_7$	$0{,}02_9$	$0{,}02_3$	$0{,}07_9$	$0{,}07_5$	$0{,}09_4$	0,21	$0{,}20_1$	0,22	0,55	0,54	0,56	0,69	$0{,}65_7$	0,69

beitrag der D- (L)-Leucin-Komponente feststellen.

Das Verfahren gestattet auch durch *Extrapolation* die Ermittlung der grundmolekularen Drehungen von optisch aktiven Polypeptiden, deren Drehung infolge Unlöslichkeit direkt nicht bestimmbar ist (z. B. Poly-D-phenylalanin) (38).

Im übrigen kann man aus dem *Verlauf der optischen Drehung* während der Polykondensation Rückschlüsse ziehen auf den Aufbau der Polypeptidkette: Aus Abb. 2c entnimmt man, daß in der ersten Phase der Copolymerisation der N-Carboxyanhydride des L-Glutaminsäure-γ-benzylesters und des D-Phenylalanins im wechselnden Molverhältnis (I, II und III) beim Überschuß der einen Komponente (D-Phenylalanin, III) Copolymere aufgebaut werden, in welchen die Glutaminsäure und die Phenylalanin-Komponente statistisch verteilt sind, während im späteren Verlauf infolge Verarmung der Glutaminsäurekomponente nunmehr Einheiten im Copolymerisat aufgebaut werden, in welchen vorwiegend die D-Phenylalanin-Reste aufeinanderfolgen (graft-Polymere).

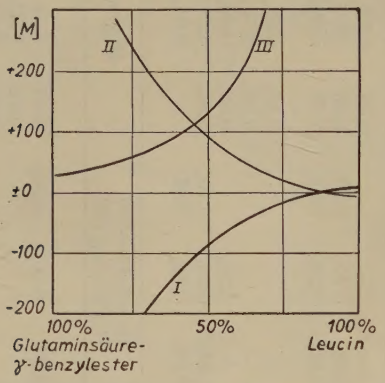


Abb. 2a. Grundmolekulare Enddrehungen: I. Poly-(DL-glutaminsäure-γ-benzylester-D-leucin). II. Poly-(DL-glutaminsäure-γ-benzylester-L-leucin). III. Poly-(L-glutaminsäure-γ-benzylester-DL-leucin)

$$[M]_1 = \frac{\alpha_1 \cdot 10}{C_{\text{L-Glu}} \cdot d}$$

$[M]_1$ = Grundmolekulare Drehung der Glutaminsäure-Komponente
α_1 = Enddrehung des copolymeren Peptides
$C_{\text{L-Glu}}$ = Grundmolarität der Glutaminsäure-Komponente
d = Schichtdicke der Küvette in dm

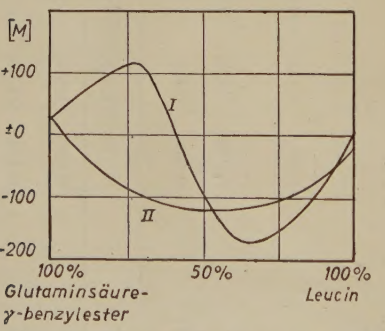


Abb. 2b. Grundmolekulare Enddrehungen: I Poly-(L-glutaminsäure-γ-benzylester-D-leucin). II. Poly-(L-glutaminsäure-γ-benzylester-L-leucin)

$$[M]_2 = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot 10}{C_{\text{D-Leu}} \cdot d}$$

$[M]_2$ = Grundmolekulare Drehung der Leucin-Komponente
α_2 = Enddrehung des copolymeren Peptides
C_{Leu} = Grundmolarität der Leucin-Komponente

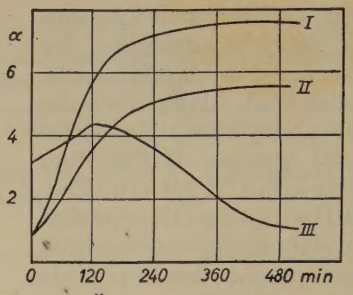


Abb. 2c. Zeitliche Änderung der Drehung bei der Polykondensation der NCA von L-Glutaminsäure-γ-benzylester und D-Phenylalanin in wechselnden Molverhältnissen. I. Molverhältnis 1:0,5. II. Molverhältnis 1:1. III. Molverhältnis 1:2

P. Doty u. Mitarb. fanden, daß die optische Drehung *konfigurationsabhängig* (39) ist, nachdem *C. Robinson* und *M. J. Bott* (40) eine Abhängigkeit von der Viskosität beobachtet hatten. Die starke Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Lösungsmittel (41) wie auch von der Temperatur (42) ließ Rückschlüsse auf eine verschiedene Gestalt der Polypeptide und auf eine Helix-Zufallsknäuelumwandlung zu. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom p_H-Wert (43) ergab, daß die Poly-L-glutaminsäure nur im stark sauren Bereich α-konfiguriert ist, während das Anion bei p_H-Werten oberhalb 6,5 in der zufallsgeknäuelten Form vorliegt. Im p_H-Bereich von $\sim$ 5,5–6,2 ändert sich die optische Drehung von $-80° \rightarrow +5°$. Bei p_H 5,9 soll ein Gemisch aus beiden Formen vorliegen. Die zufallsgeknäuelte Form liefert eine normale Rotationsdispersionskurve (44), die sich durch die *Drude*-Gleichung beschreiben läßt. Für die helikale Struktur hat *Moffitt* eine Beziehung abgeleitet, die die Rotations-Dispersion von Helices befriedigend wiedergibt (45).

Die Arbeiten haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Helix-Strukturen von Polypeptiden in Lösungsmitteln wie Dioxan, Dimethylformamid, Chloroform usw. begünstigt

sind, während die Zufallsknäuel aus den Helices in Lösungsmitteln wie Dichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Hydrazin usw. hervorgehen. Wasser nimmt als Lösungsmittel eine Mittelstellung ein (46), in ihm sind beide Strukturen möglich.

Zusammenfassung zu Teil I

Es werden die Synthesen, die optischen und katalytischen Eigenschaften von Redoxasemodellen vom Typ der Poly-phenylalanin-glutamin-(asparagin-)säuren abgehandelt.

Es werden die katalytischen Eigenschaften bei der Dehydrierung verschiedener Substrate (p-Phenylendiamin, Tetrachlorsalizoin, Adrenalin usw.) der verschiedenen enantiomorphen und diastereomeren Formen der Modelle geprüft sowie die Endgruppen und Aminosäuresequenzen bestimmt. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit optischen Untersuchungen über grundmolekulare Drehungen und Peptidketten-Aufbau.

Schrifttum zu Teil I

1) 33. Mitt. von *W. Lautsch* u. Mitarb. Über Fermentmodelle. 32. Mitt. *W. Lautsch* u. *D. Heinicke*, Kolloid-Z. (im Druck). Auszugsweise vorgetragen vor dem XVI. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in Paris am 24. 7. 1957, der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ortsgruppe Berlin am 8. 7. 1957, sowie vor dem wissenschaftl. Colloquium des Physik. chem. Instituts der T. H. Karlsruhe am 26. 7. 1957 und der *Hans-Fischer*-Gesellschaft in München am 19. 9. 1957.

2) *Neurath, H.* u. *K. Bailey*, The Proteins, Band I, S. 181, Band II, Teil B, S. 1057 (New York 1953).

3) Adv. Protein Chem. **11**, 1 (New York 1956).

4) *Sanger, F.*, Biochem. J. **44**, 126 (1949); ebenda **45**, 563 (1949); *F. Sanger* u. *H. Tuppy*, ebenda **49**, 463 (1951); *F. Sanger* u. *E. O. P. Thompson*, ebenda **53**, 353 (1953).

5) *Landmann, W. A.* u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4370 (1953); *S. W. Fox* u. Mitarb., ebenda **76**, 1154 (1954); *F. W. White* u. *W. A. Landmann*, ebenda **77**, 1711 (1955); *P. H. Bell* u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5565 (1954); ebenda **77**, 3419 (1955).

6) *Redfield, R. R.* u. *C. B. Anfinsen*, J. Biol. Chem. **221**, 385 (1956).

7) *Fromageot, C.* u. Mitarb., Biochim. Biophys. Acta **9**, 339 (1952); ebenda **14**, 151 (1954); *A. R. Thompson*, Biochem. J. **60**, 507 (1955).

8) *Ehrenberg, A.* u. *H. Theorell*, Acta chem. scand. **9**, 1193 (1955).

9) A Symposium of the Mechanism of Enzyme Action (Baltimore 1954).

10) *Warburg, O.*, Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Berlin 1946); *O. Warburg*, Wasserstoffübertragende Fermente (Berlin 1948).

11) *v. Euler, H.*, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung (Leipzig 1915), Chemie der Enzyme (München 1922).

12) *Lautsch, W., W. Broser, U. Döring* u. *H. Zoschke*, Naturwiss. **38**, 210 (1951).

13) *Broser, W.* u. *W. Lautsch*, Naturwiss. **38**, 208 (1951).

14) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. Tabelle 1a, Nr. 4).

15) Wie 14), Tabelle 1a, Nr. 5.

16) *Lautsch, W., W. Biedermann* u. *W. Broser*, Naturwiss. **38**, 478 (1951).

17) Wie 14), Tabelle 1a, Nr. 5.

18) *Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann* u. *H. Gnichtel*, Angew. Chem. **66**, 123 (1954); *W. Lautsch* u. *E. Schröder*, Z. Naturforschg. **9b**, 277 (1954).

19) *Lautsch, W., H. Gnichtel, I. Gnichtel* u. *E. Höfling*, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955); vgl. auch *W. Lautsch* u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954).

20) *Lautsch, W., H. Gnichtel, I. Gnichtel* u. *E. Höfling*, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955).

21) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955).

22) *Pauling, L.* u. Mitarb., Proc. nat. Acad. Sci. USA **37**, 205, 235 (1951).

23) *Lautsch, W.* u. *R. Krüger* (unveröffentlicht).

24) *Lautsch, W.* u. *E. Schröder*, Mh. Chem. (im Druck).

25) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. hier insbes. S. 87/88).

26) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954) (vgl. insbes. Abb. 18), sowie *W. Lautsch, H. Gnichtel, I. Gnichtel* u. *E. Höfling*, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955) (vgl. insbes. Abb. 9 u. 10).

27) *Bruckner, V., J.* u. *K. Kovács*, Naturwiss. **39**, 380 (1952), ferner Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 361 (1953); ferner J. Chem. Soc. London **1953**, 145.

28) *Ben-Ishai, D.*, J. Org. Chem. **19**, 62 (1954).

29) *Sela, M.* u. *E. Katchalski*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 129 (1954).

30) *Overell, B. G.* u. *V. Petrow*, J. Chem. Soc. (London) **1955**, 232.

31) *Sanger, F.*, Biochem. J. **39**, 507 (1945).

32) *Blackburn, S.* u. *A. G. Lowther*, Biochem. J. **48**, 126 (1951).

33) *Schlögl, K.* u. *F. Wessely*, Mh. Chem. **85**, 957 (1954); *K. Schlögl* u. *E. Wawersich*, Naturwiss. **41**, 38 (1954).

34) *Akabori, S.*, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 214 (1952).

35) *Sanger, F.* u. *E. O. P. Thompson*, Biochem. J. **53**, 353 (1953).

36) *du Vigneaud, V.*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4880 (1953).

37) *Tuppy, H.*, Biochim. Biophys. Acta **11**, 449 (1953); *H. Tuppy* u. *H. Michl*, Mh. Chem. **84**, 1011 (1953).

38) *Lautsch, W., R. Schütze* u. *W. Broser*, Kolloid-Z. **133**, 1 (1953); *W. Lautsch* u. *E. Schröder*, Z. Naturforschg. **9b**, 277 (1954).

39) *Doty, P., A. M. Holtzer, J. H. Bradbury* u. *E. R. Blout*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4493 (1954).

40) *Robinson, C.* u. *M. J. Bott*, Nature (London) **168**, 325 (1951).

41) *Jen Tsi Yang* u. *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 761 (1957).

42) *Doty, P.* u. *J. T. Yang*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 499 (1956).

43) *Doty, P., A. Wada, J. T. Yang* u. *E. R. Blout*, J. Polym. Sci. **23**, 853 (1957).

44) *Doty, P., A. Wada, J. T. Yang* u. *E. R. Blout*, J. Polym. Sci. **23**, 855 (1957).

45) *Moffitt, W.*, J. Chem. Phys. **25**, 467 (1956); *M. Moffitt* u. *J. T. Yang*, Proc. nat. Acad. Sci. USA **42**, 597 (1956); *W. Moffitt*, ebenda **42**, 736 (1956).

46) *Yang, J. T.* u. *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 764 (1957).

Teil II:

Das Aktivierungsproblem

Von W. Lautsch, W. Broser, K. Becker, I. Sommer, R. Pasedag, G. Kurth, H. Müller und *H. Jehring*

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Beobachtungen über die oxydatisch-katalytischen Eigenschaften der Mesohämin-polypeptide (F_1—F_4), sowie über den – meist hemmenden – Einfluß der unsubstituierten Polypeptide (P_1–P_3), sowie schließlich über die katalytisch wirksame Mischung der Komponenten aus Wirkungsgruppe + Polypeptid (E_1–E_4) sind zurückzuführen auf

1. Wechselwirkungen der Polypeptidkette mit der prosthetischen Gruppe und dem Substrat,
2. energiefortleitende Eigenschaften der Peptidkette,
3. Aktivierung durch Übertragung von mechanischer Energie durch thermische Anregung,
4. angeregte Zustände,
5. Konstellationen.

1. Wechselwirkungen der Polypeptidkette mit der prosthetischen Gruppe und dem Substrat

Die Polypeptidkette tritt sowohl mit der prosthetischen (18) Gruppe wie auch mit dem Substrat (47) in *Zwischenstoffbeziehungen.*

Aus Abb. 3a entnimmt man, daß das p-Phenylendiamin mit der Peptidkette in Wechselbeziehungen tritt (vgl. die Dehydrierungskurven P_2 und B_2, Werte aus Tab. 1). Daß der Effekt auf Bildung eines Einschlußsystems beruht, folgt aus dem Befund, daß die Dehydrierungsgeschwindigkeit durch typische Einschlußsystembildner (48) wie β-Dextrin (vgl. D und B_D) sowie durch Desoxycholsäure (vgl. Ch und B_{Ch}) herabgesetzt wird.

Abb. 3. Substrat-Einschlußsysteme

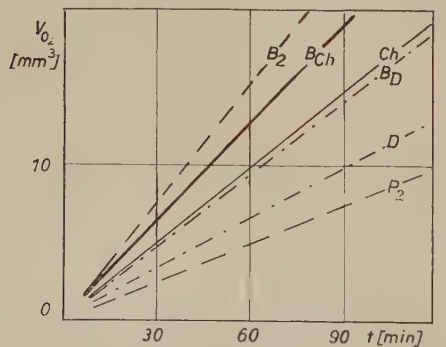


Abb. 3a. Hemmung der Dehydrierung von p-Phenylendiamin in 1/15 m Phosphatpuffer p_H 7,3 bei 20° C. B_D: p-Phenylendiamin (5 ml, 0,05 m). D: mit 20 mg β-Dextrin. B_{Ch}: p-Phenylendiamin + 0,1 ml Pyridin. Ch: mit 0,5 ml 0,04 m Na-Desoxycholat. B_2: p-Phenylendiamin (43 mg in 5,8 ml) + 0,2 ml Pyridin. P_2: mit 5 mg Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure; 1:1)

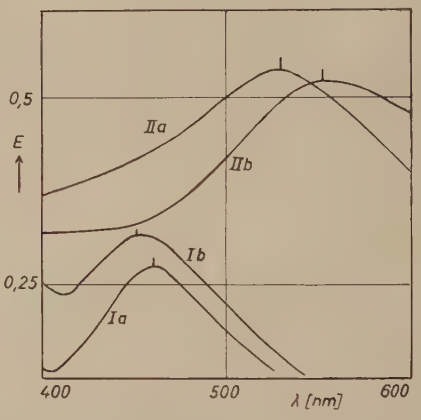
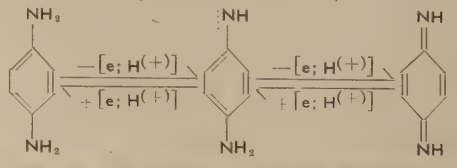


Abb. 3b. Absorptionsspektren des p-Phenylendiamin-Semichinons (Ia), und mit Zusatz von β-Dextrin (Ib); $p_H = 4{,}6$; des Oxydationsproduktes des p-Phenylendiamins bei $p_H = 7$ (IIa), und mit Zusatz von Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure; 1:1)



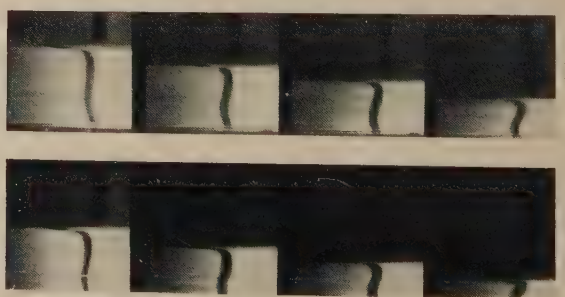


Abb. 3c. Sedimentation im Zentrifugalfeld (50000 U/min) I: Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure; 1:1). II: mit Buttergelb. 23,5°; 1%ige Lösung in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$

Daß dabei dem *Semichinon* eine besondere Bedeutung zukommt, entnimmt man Abb. 3b: Optisch beobachtet man, daß die Absorptionsmaxima des gelben Semichinons (Ia, p_H 4,6) bzw. der violett gefärbten Umwandlungsprodukte desselben (IIa, p_H 7) durch β-Dextrin (Ib) sowie durch die Polyphenylalaninglutaminsäure (IIb) verschoben werden.

In Abb. 3c ist der mit Hilfe des *Philpot-Svensson*-Verfahrens verfolgte Sedimentationsvorgang der Mesohämin-polyphenylalaninglutaminsäure (I) wiedergegeben, man erkennt den mit der Grenzlinie Hell/Dunkel zusammenfallenden Gradienten; derselbe Sedimentationsprozeß in Gegenwart von Buttergelb (II) läßt erkennen, daß der niedermolekulare Farbstoff als Einschußsystem gemeinsam mit dem Polypeptid sedimentiert (49).

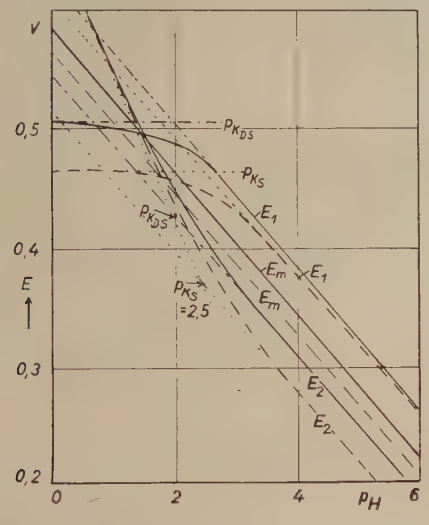


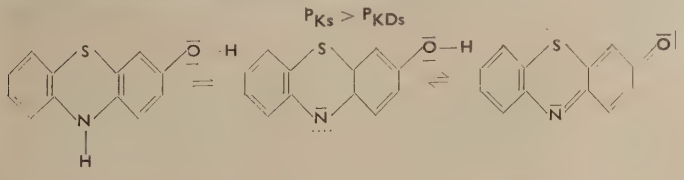
Abb. 3d. Redoxpotentialverschiebung durch Einschlußsystembildung: p_H-Abhängigkeit der Potentiale E_m, E_1 und E_2 des 3-Oxythiazins in Abwesenheit (- - - -) (nach *L. Michaelis*) und in Gegenwart von β-Dextrin (———) (20° C). E_1 (E_1^0) und E (E^0) = Normalpotentiale der monovalenten Gleichgewichte

$$r \rightleftharpoons s + e \quad E = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(s)}{(r)} \text{ für } (s)/(r) = 1$$

bzw.

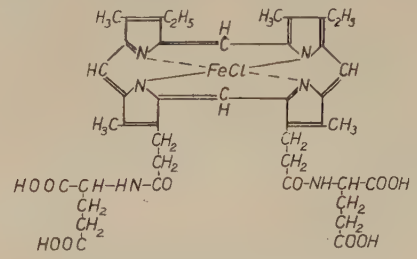
$$s \rightleftharpoons t + e \quad E = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(t)}{(s)} \text{ für } (t)/(s) = 1$$

p_{Ks} und p_{KDs} = Prototropie-Gleichgewichtskonstante für die *Semichinon*-Stufe frei und im Einschluß:



Das Substrat unterliegt durch die Bildung von Einschlußsystemen Redoxpotentialverschiebungen seiner 3 Oxydationsstufen: Aus Abb. 3d entnimmt man, daß für das 3-Oxythiazin die E_m-, E_1- und E_2-Potentiale (– –) in Gegenwart von Einschlußsystembildnern verändert werden. Sie liegen für den eingeschlossenen Farbstoff höher, d. h. derselbe stellt im Einschluß ein stärkeres Oxydationsmittel dar, die konstante Steigung der E_m-Kurve über das *ganze* p_H-Gebiet (— 58 m Volt/p_H-Einheit) weist sowohl auf einen 2e-Vorgang hin wie auch auf dieselbe (ungeladene) Ionisationsstufe für das Chinon und Hydrochinon. Die p_H-*Un*abhängigkeit für E_1 im stark sauren Gebiet ($p_H < 2{,}5$) deutet auf das Vorliegen des Semichinons als Kation hin (50).

Damit wird der *hemmende* Einfluß des unsubstituierten Polypeptids auf die Dehydrie-



Schema 2. Vgl. Text

rungsgeschwindigkeit wie auch der genannten anderen Einschlußsystembildner (β-Dextrin, Desoxycholsäure) verständlich: Da in die Dehydrierungsgeschwindigkeit das *Redoxpotential* des Katalysators wie auch des Substrats über die Konzentration der Oxydationsstufen eingeht, muß zwangsläufig eine Erhöhung des Redoxpotentials des *Substrats* zu einer Herabsetzung der Dehydrierungsgeschwindigkeit führen (vgl. Tab. 1, P_1, P_2 und P_3).

Die Erhöhung der Dehydrierungsgeschwindigkeit der freien *Wirkungsgruppe* durch zugesetztes Polypeptid (vgl. die Systeme E_1, E_2, E_3 und E_4 in Tab. 1) beruht ebenfalls auf der Bildung von Zwischenstoffen bzw. Einschlußsystemen. Wir haben die Redoxpotentiale der Mesohämin-poly-phenylalaninglutaminsäure (F_1), des Mesohämin-polyphenylalaninlysins (F_4) wie auch die entsprechenden Einschlußsysteme aus freier Wirkungsgruppe und Polypeptid (E_2) im Hinblick auf das Redoxverhalten geprüft (51). Das Ergebnis ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Wie man Abb. 4 entnimmt, wurden durch oxydierende bzw. reduzierende Titration die Redoxpotentiale der Mesohämin-bis-(glutaminsäure) (I in Abb. 4b, vgl. auch Schema 2), der Mesohämin-poly-phenylalaninglutaminsäure (II), sowie des Mesohämin-

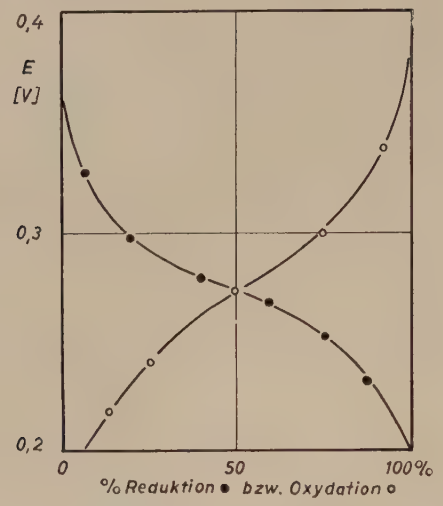


Abb. 4a. Reduktive und oxydative Titration des Mesohämin-IX-poly-DL-(lysin-phenylalanin); $c = 5 \cdot 10^{-5}$ m, p_H 2,97; Citratpuffer, Oxydationsmittel 0,001 n Kaliumbichromat, Reduktionsmittel 0,001 n Titantrichlorid in 0,01 n HCl

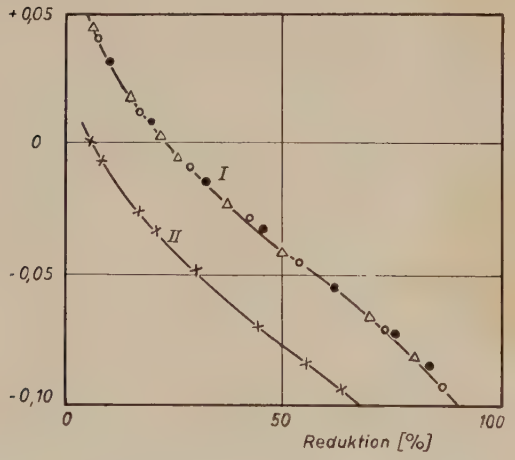


Abb. 4c. Titrationskurven von Protohämin ($c = 10^{-4}$ m) in Gegenwart von Pyridin ($c = 0{,}1$ m) und Cyclodextrin (0,5%). I: ● ohne Dextrin, ○ mit α-Dextrin, △ mit β-Dextrin. II: × mit γ-Dextrin

res Potential zeigt als die freie Wirkungsgruppe (I) im p_H-Gebiet von 8–11 von etwa 200–100 mV.

Aus Abb. 4c entnimmt man, daß auch das Potential von Hämin-IX durch γ-Dextrinzusatz verändert wird: Protohäminpyridin-

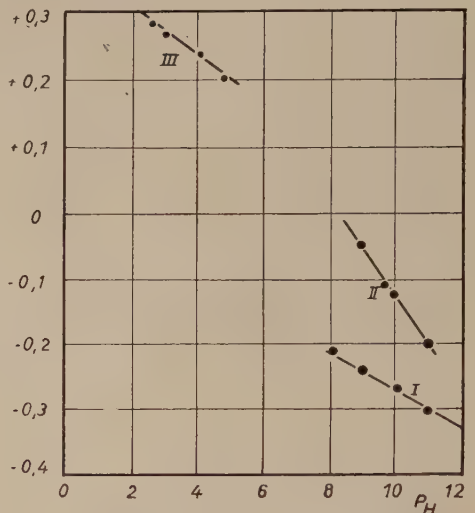


Abb. 4b. p_H-Abhängigkeit des Redoxpotentials des I: Mesohämin-IX-di-L-glutaminsäure; $c = 10^{-4}$ m, Glykokollpuffer. II: Mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure). $c = 5 \cdot 10^{-5}$ m, Glykokollpuffer. III: Mesohämin-IX-poly-DL-(phenylalanin-lysin) $c = 5 \cdot 10^{-5}$ m, Citratpuffer

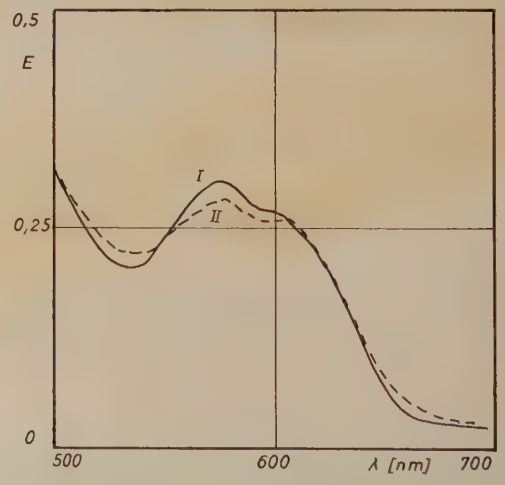


Abb. 4d. Spektrum von Protohämin in Boratpuffer p_H 10,3, $d = 0{,}5$ cm. I: Pyridinkonzentration 0,6 m. II: γ-Dextrinkonzentration 25%

poly-phenylalaninlysins (III) für das in Betracht kommende p_H-Gebiet ermittelt. Abbildung 4a zeigt als Beispiel die oxydative und reduktive Titrationskurve für das Lysinmodell bei p_H 2,97.

Es ist ersichtlich, daß die am Polypeptid gebundene Wirkungsgruppe (II) ein positive-

hämochromogen [d. h. Hämi/Hämochromogen (I)] erfährt durch Zusatz von α-Dextrin (o) bzw. β-Dextrin (▲) *keine* Potentialveränderung, erst durch Zusatz von γ-Dextrin (II) wird eine *Negativierung* des Normalpotentials um 36 mV beobachtet. In das Ringsystem des α- bzw. β-Cyclodextrins paßt

das Häminmolekül räumlich nicht hinein, daher beeinflussen die beiden Dextrine das Redoxpotential nicht, erst der γ-Dextrinring (vgl. Abb. 5a) vermag das Häminmolekül aufzunehmen (5b).

Die Bildung des Einschlußsystems erfolgt jedoch *nur* mit den *Pyridin*hämochromogenen, nicht mit den Imidazol- oder Histidinkomplexen: Bei der Einschließung werden die labilen Pyridinkomplexbildner aus raumsperrenden Gründen abgespalten, dies ist bei den Imidazol- oder Histidinkomplexen aus Stabilitätsgründen *nicht* möglich, so daß hier der Effekt ausbleibt. Auch optisch beobachtet man, daß durch γ-Dextrinzusatz (II in Abb. 4d) die Extinktion der Rotbande des Pyridinhämochromogens (I) erniedrigt und in Richtung auf das Hämin verschoben wird.

Das *Ergebnis* läßt sich, wie folgt, zusammenfassen: Durch Bildung von Einschlußsystemen wird das Redoxpotential der Wirkungsgruppe erhöht [vgl. Abb. 6 Mesohämin (1) und Mesohämin-γ-Dextrin-Einschlußverbindung (2)]. Den gleichen Effekt zeigt das Einschlußsystem Mesohämin/Poly-(phenylalaninglutaminsäure) (3) (Erhöhung 60 mV). Am Fermentmodell (4) beobachtet man eine weitere Potentialerhöhung gegenüber dem Einschlußsystem aus Wirkungsgruppe + Polypeptid (3), die Differenz zur freien Wirkungsgruppe [Mesohämindiglutaminsäure (5)] beträgt etwa 110 mV (Werte für p_H = 11,0).

Man versteht somit die höhere katalytische Wirksamkeit der Fermentmodelle, verglichen mit der Mischung aus Wirkungsgruppe + Polypeptid (Tab. 1: Vergleich von F_1 und E_1; von F_2 und E_2, sowie von F_3 und E_3), sowie die höhere Wirksamkeit der Fermentmodelle gegenüber ihren prosthetischen Gruppen.

Die Dehydrierungsgeschwindigkeit beruht demnach auf *additiven Effekten mit teils positiven, teils negativen Beiträgen*, welche auf Zwischenstoffwirkungen der Polypeptidkette mit der Wirkungsgruppe bzw. dem Substrat zurückzuführen sind. Die beträchtlich größere Redoxpotentialerhöhung der Fermentmodelle gegenüber der Mischung aus Wirkungsgruppe + Polypeptid erklärt sich aus der Tatsache, daß die homöopolar gebundene

Abb. 5a. γ-Dextrin-Ring

Abb. 5b. γ-Dextrin-Protohämin-Einschluß-Verbindung

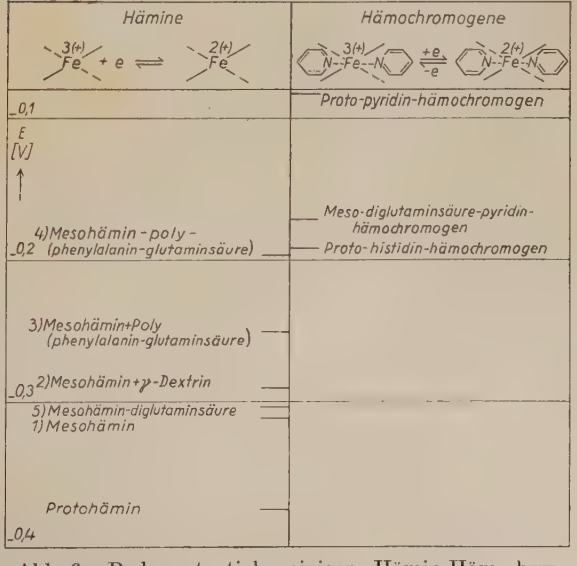


Abb. 6. Redoxpotentiale einiger Hämin-Häm- bzw. Hämi-Hämochromogen-Systeme bei p_H 11,0

Wirkungsgruppe in noch engere Wechselbeziehungen zur Polypeptidkette tritt, als dies bei der freien Wirkungsgruppe der Fall ist.

Durch Zusatz von γ-Dextrin werden die Komplexgleichgewichte Häm + 2 Py $\rightleftarrows$ Pyridin-Hämochromogen bzw. Hämin + 2 Py $\rightleftarrows$ Pyridin-Hämichromogen durch Bildung von Einschlußsystemen mit γ-Dextrin beeinflußt, und zwar wird der Hämin-Gehalt stark erhöht, der Hämichromogen-Gehalt erniedrigt, das bedeutet, daß die komplexbildenden Pyridinreste bei der Bildung des Einschlußsystems abgespalten werden. Man beobachtet deshalb eine Negativierung des Potentials und Extinktionsveränderungen im Spektrum, die auf eine Erhöhung des Hämin-Gehaltes hinweisen.

2. *Energiefortleitende Eigenschaften der Peptidkette*

O. Warburg u. Mitarb. (52) fanden bei der Ermittlung der Quantenausbeute der photochemischen Spaltung der Kohlenoxydverbindung des sauerstoffübertragenden Fermentes der Atmung, der CO-Verbindung des Myoglobins (53), eine Quantenausbeute von $\varphi = 1$ bei Einstrahlung in die Wirkungsgruppe der Chromoproteide wie auch im kurzwelligen Bereich ($\lambda < 320$nm), in dem sich zur Absorption des Hämins im steigenden Maße die Absorption der aromatischen Aminosäuren der Eiweißkomponenten addiert, d. h. das Wirkungsspektrum erwies sich als „Summe der Absorptionsspektren von Protein + prosthetischer Gruppe" (54).

N. Riehl (55) beobachtete die Erscheinung der Energieleitung an organischen Kristallen, *G. Scheibe* (56) fand, daß die reversibel polymeren Formen des Pseudoisocyanins eine Adsorptions- und Fluoreszenz-Einheit darstellen, „wobei die eingestrahlte Lichtenergie längs des ganzen Aggregates zur Verfügung steht [Energieleitung (57)]".

Auch die quantenbiologischen Untersuchungen von *F. Dessauer, B. Rajewski* und *W. Caspary* [„Treffer-Theorie", *Timofeeff-Ressowsky, Zimmer* und *Delbrück* (58)] weisen wie die Untersuchungen von *Szent-Györgyi* (59) an Gelatinephosphoren auf die energiefortleitenden Eigenschaften von Peptidketten hin.

Es war deshalb zu prüfen, ob sich unsere Fermentmodelle beim Studium photochemischer Vorgänge wie natürliche Enzyme bzw. Eiweißkörper verhalten würden.

Mit Hilfe der von *O. Warburg* (60) entwickelten Meßmethodik (Abb. 7a) untersuchten wir die photochemische Spaltung der Kohlenoxydverbindung des Pyridin- bzw. des Imidazolhämochromogens der Mesohämin-IX-poly-(phenylalaninglutaminsäure) durch intermittierende Einstrahlung von monochromatischem Licht (der

Abb. 7. Photochemische Spaltung der Kohlenoxydverbindungen von Fermentmodellen bei Einstrahlung in die Wirkungsgruppe ($\lambda = 405$ nm) bzw. in die Peptidkette ($\lambda = 254$ nm)

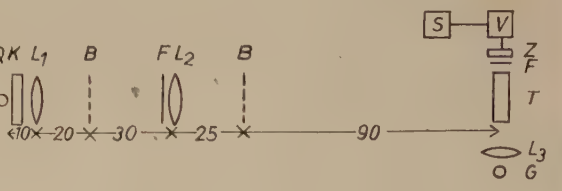


Abb. 7a. Versuchsanordnung zur photochemischen Spaltung der Kohlenoxydverbindungen. Q = Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 500 (Spaltlicht); K = Wasserküvette; L = Kondensator $f = 10$ cm; B = Blenden; F = Interferenzfilter (Spaltlicht $\lambda = 405$ nm Blaubande, Meßlicht $\lambda = 546$ nm Rotbande); L_2 = Linse $f = 25$ cm; G = Glühlampe (Meßlicht); T = Versuchstrog (10 × 1 × 2 cm); Z = CdS-Zelle; V = Verstärker; S = Linienschreiber

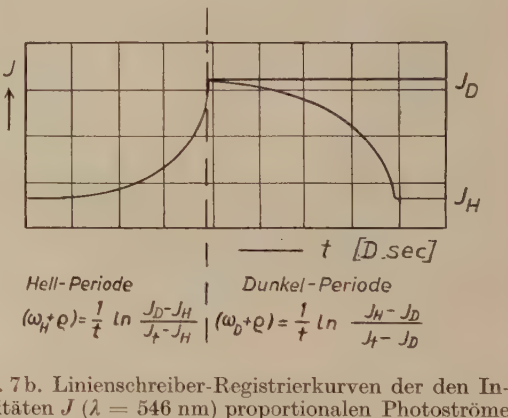


Abb. 7b. Linienschreiber-Registrierkurven der den Intensitäten J ($\lambda = 546$ nm) proportionalen Photoströme für das Dunkel (J_D)- und das Hell (J_H)-Gleichgewicht

$$[\mathrm{Fe}]\,\mathrm{CO} + \mathrm{N}\lessdot \underset{\rho}{\overset{\omega}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{Fe}]\,\mathrm{N}\lessdot + \mathrm{CO}$$

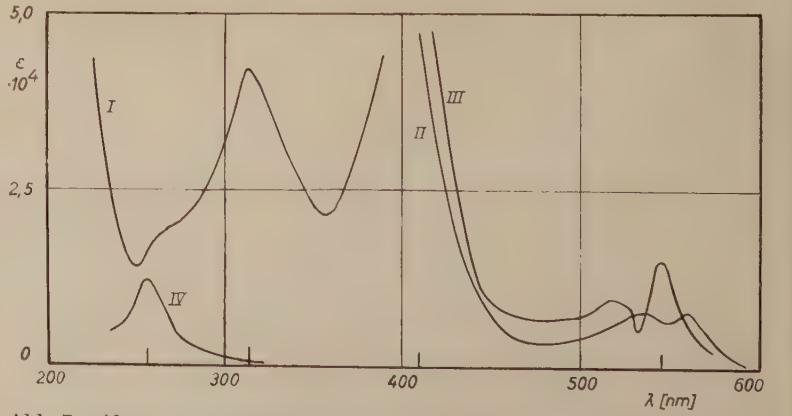


Abb. 7c. Absorptionsspektren von I: Mesohämin-IX-CO-imidazol-hämochromogen. II: Mesohämin-IX-poly-(phenylalanin-glutaminsäure)-CO-pyridin-hämochromogen. III: Mesohämin-IX-poly-(phenylalanin-glutamin-säure)-pyridin-hämochromogen. IV: Poly-(phenylalanin-glutaminsäure)

Lichtquelle Q) mit bekannter, bolometrisch gemessener Quantenintensität in die Blaubande ($\lambda = 405$ nm) der Kohlenoxydverbindung des Fermentmodelles (II in Abb. 7c) bzw. durch Einstrahlung in die Phenylalaninbanden ($\lambda = 254$ nm) der Polypeptidkette (IV Abbildung 7c) (61).

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für das Dunkel- bzw. Hell-Gleichgewicht erfolgte auf photometrischem Wege mit Hilfe des Meßlichts (der Lichtquelle G) über die Rotbande ($\lambda = 546$ nm), wo sich die Absorption des Hämochromogens von der der CO-Verbindung stark unterscheidet (vgl. Abb. 7c), deren Intensität mit Hilfe einer CdS-Zelle gemessen und nach elektronischer Verstärkung von einem Linienschreiber in Abhängigkeit von der Zeit registriert wurde (vgl. Abb. 7b).

Mit Hilfe der von *O. Warburg* abgeleiteten Gleichungen (62) und durch Messung der den Intensitäten J ($\lambda = 546$ nm) proportionalen

Tabelle 5

Quantenausbeute der CO-Spaltung bei der Einstrahlung in die Wirkungsgruppe bzw. in die Phenylalaninbande der Polypeptidkette

$$[\mathrm{Fe}]\mathrm{CO} + \mathrm{N}\lessdot \underset{\varrho}{\overset{\omega}{\rightleftharpoons}} [\mathrm{Fe}]\mathrm{N}\lessdot + \mathrm{CO}$$

Dunkel: ω (Dunkel-Zerfallskonstante $= \omega_D = Z_D$)

Hell: $\omega_H = \omega_D + \boxed{Z_i}$ (photochemische Zerfallskonstante)

Da ϱ die Geschwindigkeit der lichtunempfindlichen Reaktion ist, ist das Dunkelgleichgewicht $\frac{\varrho}{\omega_D}$

und das Hellgleichgewicht $\frac{\varrho}{\omega_D + Z_i}$

$$\frac{d(\mathrm{Fe\,CO})}{dt} = -(\omega + \varrho) \times ([\mathrm{Fe}]\mathrm{CO}) + \varrho \sum [\mathrm{Fe}]$$

$$A = J \times a$$

A: $\frac{\text{absorb. Photonen}}{\text{mol CO-Verb.} \times \text{min}}$

J: Quantenintensität $\left[\frac{\text{mol. Phot.}}{\text{cm}^2 \times \text{min}}\right]$ des Spaltlichtes der Stärke E W/cm²

a: Lichtabsorptionskoeffizient [cm²/mol]

$$\boxed{\text{Quantenausbeute } \varphi = \frac{Z_i}{A}\left[\frac{\text{mol Subst.}}{\text{mol Phot.}}\right]}$$

Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure)

Einstrahlung in die Wirkgruppe ($\lambda = 405$ nm)	Einstrahlung in die Phenylalaninbande ($\lambda = 254$ nm)
Spaltlicht	Z_i^W Photochem. Zerfallskonstante der Wirkungsgruppe (Mesohäm-Imidazol-CO)
$I_{\text{eff}} = 1{,}52 \cdot 10^{-8}\left[\frac{\text{mol Phot.}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}\right]$	Z_i^M Photochem. Zerfallskonstante des Modells (Mesohäm-Imidazol-CO-poly-(phe.-glu.))
dekad. Ext. Koeff.	a^W nat. Abs. Koeff. der Wirkungsgruppe
$\varepsilon_{405} = 0{,}51 \cdot 10^5$	a^M nat. Abs. Koeff. des Modells
nat. Ext. Koeff.	$\frac{Z_i^W}{Z_i^M} = \frac{\varphi^W \times a^W}{\varphi^M \times a^M}$
$a_{405} = 2{,}3 \cdot 0{,}51 \cdot 10^5 = 1{,}18 \cdot 10^5$ cm²/mol	$\varphi^M = \frac{Z_i^M \times a^W}{Z_i^W \times a^M}$
$(\omega_H + \varrho) = 9{,}49$ min^{-1}	$Z_i^W = 1{,}30$ min^{-1}
$(\omega_D + \varrho) = 7{,}80$ min^{-1}	$Z_i^M = 2{,}00$ min^{-1}
$Z_i = 1{,}69$ min^{-1}	$a_{254}^W = 3.45 \cdot 10^7$ cm²/mol
	$a_{254}^M = 5{,}98 \cdot 10^7$ cm²/mol
$\boxed{\varphi = 0{,}945\left[\frac{\text{mol CO}}{\text{mol Phot.}}\right]}$	$\boxed{\varphi_M = 0{,}89\left[\frac{\text{mol CO}}{\text{mol Phot.}}\right]}$

Photoströme für das Dunkel-(J_D) und das Hell-(J_H)-Gleichgewicht (Tab. 5) findet man die Dunkelzerfallskonstante ω_D bzw. die Hellzerfallskonstante ω_H, welche letztere sich additiv zusammensetzt aus der Geschwindigkeitskonstanten der lichtunempfindlichen Rückreaktion ω_D und der photochemischen Zerfallskonstanten Z_i. Die Quantenausbeute φ ist der Quotient aus der photochemischen Zerfallskonstanten Z_i und der Zahl der absorbierten Photonen pro Mol Kohlenoxydverbindung pro Minute (A), welch letztere das Produkt aus Quantenintensität J und dem Lichtabsorptionskoeffizienten darstellt.

Wie man Tab. 5 entnimmt, fanden wir bei Einstrahlung in die Wirkungsgruppe eine Quantenausbeute 1 ($\varphi = 0{,}945$), bei Einstrahlung in die Phenylalaninbanden der Peptidkette ebenfalls eine Quantenausbeute von 1 ($\varphi = 0{,}89$), wenn im letzteren Falle die Zerfallskonstante für die Wirkungsgruppe (φ^W) = 1 gesetzt wurde. Bereits aus der Tatsache, daß $Z_i{}^M > Z_i{}^W$ ist, ergibt sich, daß die Peptidkette an der Absorption der Photonen beteiligt ist. Durch Vergleich der Extinktionen (für $\lambda = 254$) des CO-Imidazolhämochromogens der Wirkungsgruppe (I) und des nichtwirkungsgruppensubstituierten Polypeptids (Poly-phenyl-alaninglutaminsäure) (IV) ergibt sich, daß 42% der Absorption auf die Peptidkette entfallen, wenn in die UV-Bande eingestrahlt wird. Das Ergebnis bedeutet, daß das durch das absorbierte Lichtquant auf ein höheres Niveau gehobene Elektron über die Polypeptidkette auf die prosthetische Gruppe „zuwandert" und dort unter Energieabgabe und Rückkehr auf den Grundzustand die Abspaltung der CO-Molekel am Zentralatom herbeiführt.

Wir halten – aus unten dargelegten Gründen – eine solche Energiewanderung über die 3 Leitfähigkeitsbahnen (Abb. 8a) der *Pauling*schen α-Helix mit *intra*molekularen Wasserstoffbrücken, in welcher jede Peptideinheit einer Windung mit dem drittnächsten Aminosäure-Rest des darauffolgenden Wendelganges in einer räumlichen Beziehung steht, am wahrscheinlichsten, zumal alle 3 Leitungsbahnen mit dem zentralen Eisenatom über den Hämochromogenbildner – im vorliegenden Falle über das Imidazol – mittel- oder unmittelbar verknüpft sind (Abb. 8b).

Zur Zeit läßt sich jedoch eine Energiewanderung über die β-strukturierte Peptidkette nicht ausschließen. *K. Wirtz* (63) hat eine Ladungsverteilung über *inter*molekulare Wasserstoffbrücken (*quer* zur Peptidkettenrichtung) von β-konfigurierten Peptidketten (Abb. 8c) diskutiert. Auch *längs* der Peptidkette ist eine Energiefortleitung in Betracht zu ziehen. Vielleicht liegt Überkonjugation vor (Abb. 8d), das würde bedeuten, daß das bindende Elektronenpaar der α-CH-Bindung mit dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs bzw. der CO-Bindung in Konjugation tritt, hat doch *G. Scheibe* (64) dem optisch aktiven α-Kohlenstoffatom der Aminosäureeinheiten eine Induktionswirkung auf Grund von Extinktionsvergleichen bei $\lambda = 205$ nm zugewiesen, ein Effekt, der nur beobachtet wird, „wenn Gruppen mit p-Elektronen mit dem Chromophor konjugiert werden".

Abb. 8a. Modell einer Polypeptidkette nach *Pauling* mit eingezeichneten „Leitfähigkeitsbahnen", die über benachbarte Peptidgruppen laufen

Abb. 8b. Modell des Imidazol-Hämochromogens des Mesohämin-Polypeptids

Die Einstrahlung in die aromatischen Phenylalanin-Reste der Polypeptidkette läßt keine Aussage zu über *Weg* und *Entfernung* der Energieleitung. Wir haben deshalb die Abb. 1) und dem Chlorin-e_6-Spektrum III zusammen. Es ist ersichtlich, daß man durch Aufbau von Modellen mit wechselndem Polymerisationsgrad n entscheiden kann, über welche Entfernung eine Energieleitung möglich ist, und daß man mit eindeutig strukturierten Modellen auch feststellen kann, ob die Energieleitung an die α-strukturierte Helix geknüpft ist. Auch die Frage, wie sich die β- und γ-Peptidbindung bei Energieleitungsvorgängen verhält, wird z. Zt. geprüft (mit *G. Kurth*).

Darüber hinaus beabsichtigen wir, mit diesem Modell zu untersuchen, welchen Einfluß cancerogene Stoffe auf die Elektronenleitung besitzen, um die kürzlich von uns ausgesprochene (66) Arbeitshypothese einer Blockierung der Energieleitung über Einschlußsysteme der Peptidkette prüfen zu können.

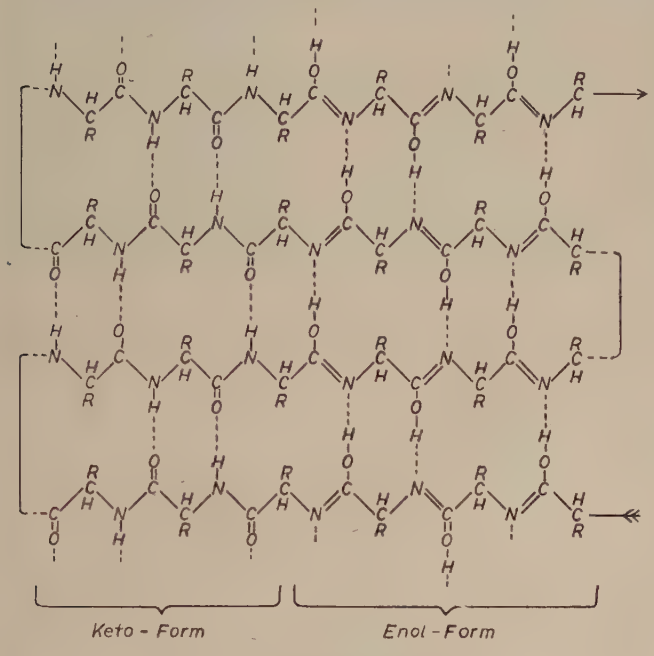


Abb. 8c. β-Verknüpfung nach *K. Wirtz*

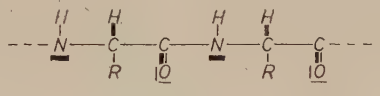


Abb. 8d. Überkonjugationsformel

endständige Aminogruppe des mesohäminsubstituierten Polypeptids mit einer absorbierenden Gruppe konjugiert verknüpft (Abbildung 9, Schema I und Spektrum I) (mit *I. Sommer*). Außer der Konjugation war von der farbgebenden Endgruppe zu fordern, daß sie über Absorptionsbanden verfügte, die sich mit dem Absorptionsspektrum der prosthetischen Gruppe nicht deckten. Durch Vergleich der Spektren in Abb. 1 und 9 ergibt sich, daß das mesohäminsubstituierte Polypeptid bei der Rotbande des Chlorin-e_6 (660 nm) keine Absorption besitzt. Darüber hinaus war zu fordern, daß ein solches Modell eine Reduktion der prosthetischen Gruppe zuließ ohne Veränderung der zur Lichteinstrahlung dienenden Endgruppe. Diese Voraussetzungen werden von nur wenigen farbgebenden Gruppen der organischen Chemie erfüllt. Wir wählten den Chlorin-e_6-(propionsäure-γ-essigsäure)-dimethylester (65) mit 6-ständiger freier Carboxylgruppe, die wir über das nach der Methode von *Boissonnas* hergestellte gemischte Anhydrid Chlorin-e_6-dimethylester-6-äthyl-kohlensäureesteranhydrid mit der Aminoendgruppe des Fermentmodells zur Umsetzung brachten.

Das Spektrum der Verbindung I setzt sich aus dem Fermentmodell-Spektrum II (in

Strukturfragen

Die Gewinnung von eindeutig α- *bzw.* β-*strukturierten Fermentmodellen* ist nicht nur für das Aktivierungsproblem im Hinblick auf Energieübertragung und -leitung von Bedeutung, sondern insbesondere im Hinblick auf die Strukturierung von definiert aufgebauten Katalysebereichen (Schema 4A, Abb. 20). Daß dies in der Tat möglich ist, zeigen die folgenden Untersuchungen (mit *R. Pasedag*).

Beim Studium der *Zeitabhängigkeit der Umwandlung* von α-konfigurierten Polypeptiden, insbesondere der α-Form des Poly-L-glutaminsäure-γ-benzylesters, welchen wir als Film durch langsames Verdunsten auf Glasoberflächen und anschließendes Verstrecken (bis zu 50%) orientierten (vgl. Röntgenspektrum in Abb. 10a und Infrarotspektrum in Abb. 10b), beobachteten wir bei Zugabe von Ameisensäure (67) zur chloroformischen Lösung dieses Esters nach 4 bis 8 min das Auftreten einer *acetonlöslichen* Form, welche einen bis zu 200% dehnbaren Film liefert und auf Grund der beobachteten Interferenzen (Abb. 10d) bei 6,01 und 6,44 bzw. bei 6,15 und 6,53 μ gleichzeitig eine α- und β-Struktur besitzt. Das Ergebnis wird durch das Röntgenspektrum bestätigt. Durch 24stdg. Behandlung mit Ameisensäure geht

die acetonlösliche Form unter Verlust ihrer Acetonlöslichkeit in die β-Form über, wie man dem Röntgenspektrum in 10c und dem Infrarotspektrum in 10e entnimmt (Inter-

Vektor zeigt die *α-Form* Maxima bei 3,03 und 6,04 μ; bei senkrechtem Vektor zeigt die α-Form ein Maximum bei 6,45, die β-Form bei 3,03 und 6,15 μ.

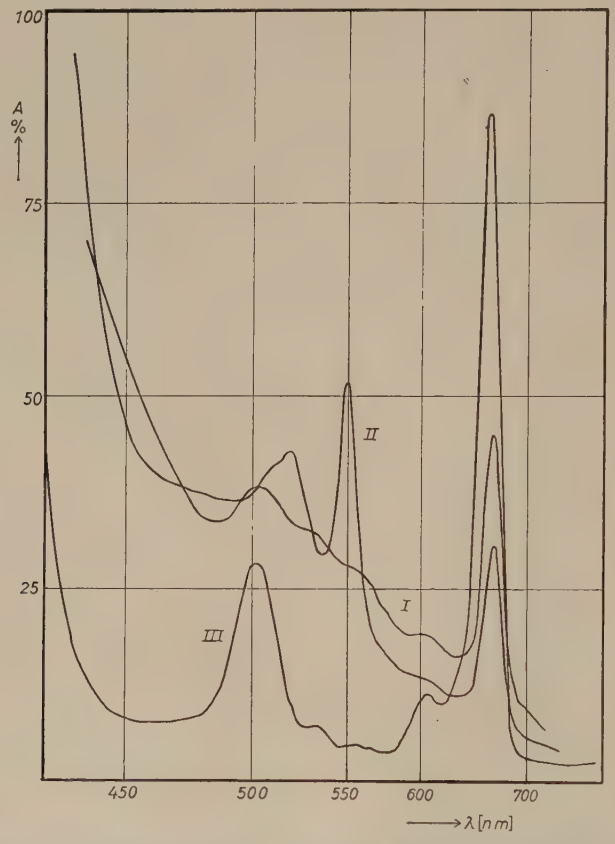
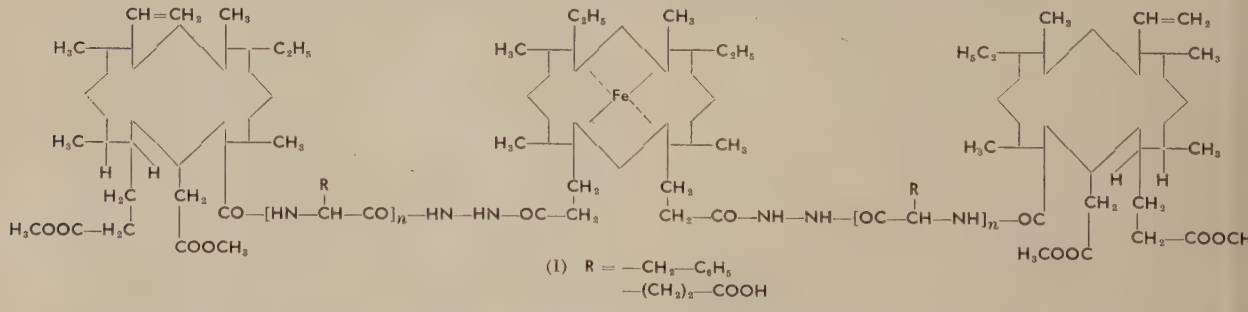


Abb. 9. Absorptionsspektren in Pyridin-Wasser (1:7) von I: Bis-[N-(6)-chlorin-e_6-dimethylester-poly-[phenylalanin-glutaminsäure] mesohämin-IX (c = 2,52 · 10^{-5} m) II: Pyridin-Hämochromogen (nach Reduktion von I). III: Chlorin-e_6-(propionsäure, γ-essigsäure)-dimethylester (c = 2,88 · 10^{-5} m)



ferenzen bei 6,15 und 6,55 μ). Bei längerem Aufbewahren geht die acetonlösliche Form in die α-Form über, dasselbe beobachtet man bei Erhitzen (260°, 30 min), wie Abb. 10f zeigt.

Wir konnten im übrigen diese Befunde stützen durch Untersuchungen mit polarisiertem Infrarotlicht, wie die Abb. 10g (α-Film) bzw. 10h (β-Film) zeigen: Bei parallelem

Die Zuordnung erfolgte auf Grund der Untersuchungen von *S. E. Darmon* und *G. B. B. M. Sutherland* (68), die bereits 1947/48 auf Grund der Infrarotspektren eine Beziehung zwischen der Struktur natürlicher Faserproteine und synthetischer Polypeptide herstellten, sowie auf Grund der Untersuchungen von *E. J. Ambrose*, *A. Elliott* und Mitarb. (69). Auch auf die $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung

Abb. 10. Röntgen- und Infrarotspektren des Poly-L-glutaminsäure-γ-benzylesters. α- und β-Form

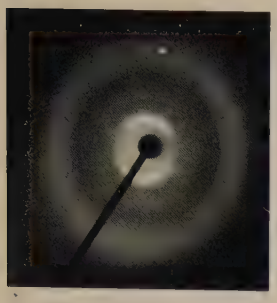


Abb. 10a. α-Form. Abstand Präparat – Film 40,80 mm $Cu_{K\alpha I}$ 1,54 Å, 25 Std. Belichtung ⊥ Filmebene, Blende 0,3 mm

Abb. 10c. β-Form. Abstand Präparat–Film 40,80 mm, $Cu_{K\alpha I}$ 1,54 Å, 25 Std. Belichtung ⊥ Filmebene, Blende 0,3 mm

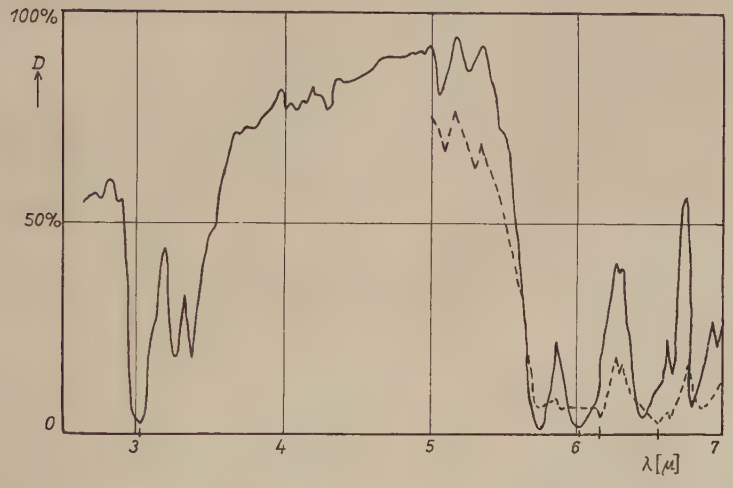


Abb. 10b. ——— α-Form; Film 50% gestreckt. Vacuum-Behandlung bei 150°. - - - - - β-Form; nach 24stdg. Behandlung mit HCOOH

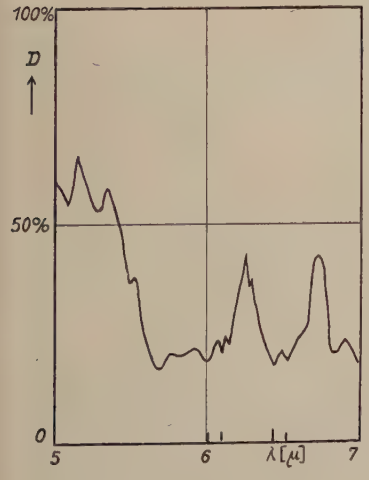


Abb. 10d. Acetonlösliche α-β-Form

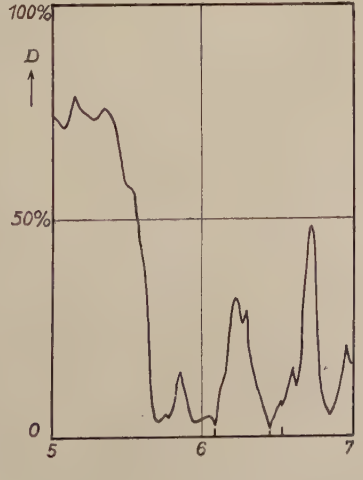


Abb. 10e. β-Film

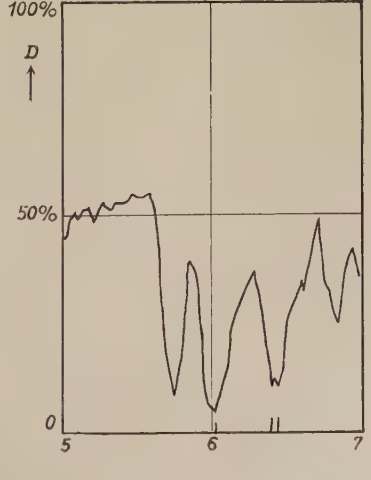


Abb. 10f. $\beta \rightarrow \alpha$. Umwandlung 260°

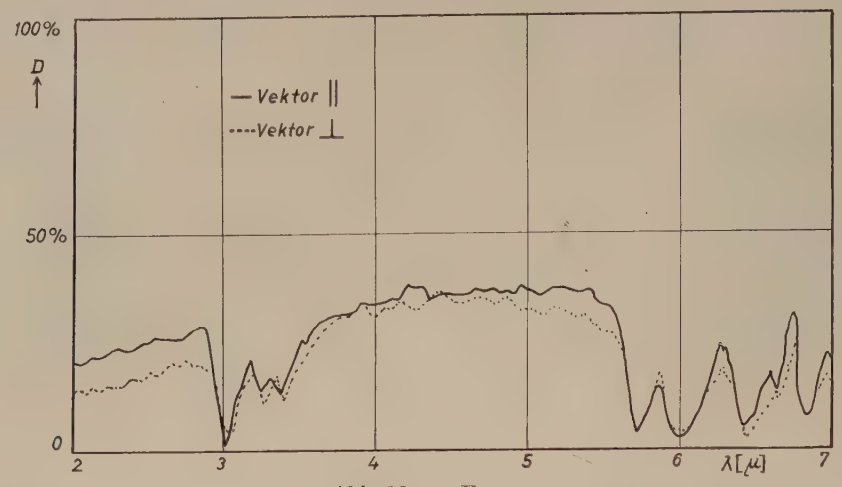


Abb. 10g. α-Form

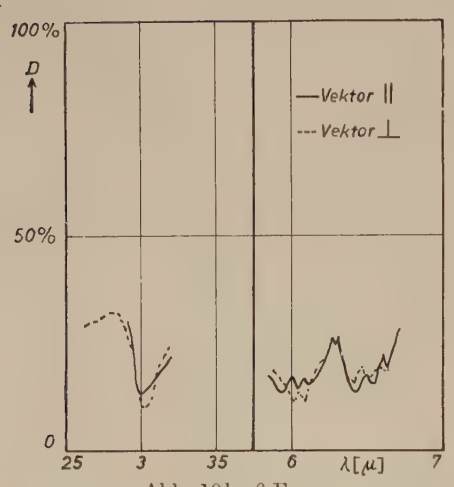


Abb. 10h. β-Form

bei der Denatuierung des Insulins ist hinzuweisen (70).

Molgewicht

Frühere Untersuchungen (71) über das Verhalten der Mesohämin-poly-phenylalaninglutaminsäure hatten bereits auf das Vorliegen eines homogenen Chromopeptids neben polydispersen, nichtfarbstofftragenden Polypeptiden hingewiesen. Wir haben nunmehr das Molgewicht der Poly-phenylalaninglutaminsäure [Molverhältnis 1:1, Initiator CH_3OH—NaOH (72)] durch Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge ermittelt. Die Sedimentationskonstante (s) wurde mit Hilfe der Skalenmethode von *O. Lamm* (73) an der hochmolekularen, in Vorversuchen in der Ultrazentrifuge abgetrennten Fraktion des durch alkalische Verseifung des Poly-DL-methylesters gewonnenen Natriumsalzes der Poly-phenylalaninglutaminsäure ermittelt (Abbildung 11a).

Die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte für die Sedimentationskonstante entnimmt man als $\frac{1}{s_{20}}$ der Abb. 11c, durch Extrapolation für $c = 0$ findet man $s_{20} = 1{,}77 \cdot 10^{-13}$. Die aus dem in der Diffusionszelle nach *G. Meyerhoff* (74) beobachtbaren Diffusionsvorgang für verschiedene Konzentrationen ermittelten Diffusionskonstanten (D) (11b) findet man durch Extrapolation für $c = 0$: $D_{20} = 9{,}42 \cdot 10^{-7}$. Somit ergibt sich aus der *Svedberg*schen Beziehung

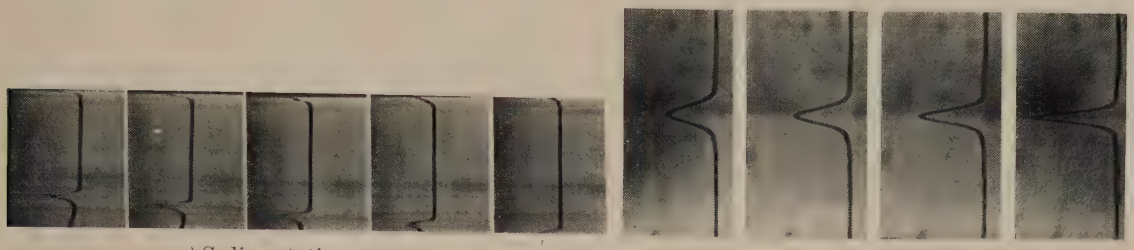
$$M = \frac{RT \cdot s_{20}}{D_{20}(1 - V \cdot \varrho)} = \frac{8{,}313 \cdot 10^{-7} \cdot 293{,}15 \cdot 1{,}77 \cdot 10^{-13}}{9{,}42 \cdot 10^{-7}\,(1 - 0{,}75 \cdot 1{,}00)} = 18320\,,$$

wenn für das partielle spezifische Volumen V der Wert für Proteine (0,75) eingesetzt wird. Das Reibungsverhältnis f/f_0 wurde zu 1,28 gefunden.

Für das partielle spezifische Volumen der Poly-DL(phenylalaninglutaminsäure) fanden wir $V = 0{,}7869$, für das Molgewicht resultiert dann $M = 21990$, für $f/f_0 = 1{,}19$.

3. Aktivierung durch Übertragung von mechanischer Energie auf die Wirkungsgruppe

Für die *Energieleitung* hatten wir gemäß Abb. 8a und b die α-Helix *Paulings* zugrunde gelegt, ohne bis jetzt die β-Form (8d) ausschließen zu können. Vermutlich kommt den *Salzen* der mesohäminsubstituierten Polyphenylalaninglutaminsäure wegen der durch die bei der Esterverseifung verwendeten Agenzien (Alkali, HBr-Eisessig usw.) erfolgten Spaltung von Wasserstoffbrücken infolge teilweisen Verlustes der ursprünglichen



a) Sedimentation b) Diffusion

Abb. 11 a–b
der Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverhältnis 1:1)
unfraktioniert $c = 1$ g/100 ml 49500 U/min hochmolekularer Anteil $c = 0{,}6$ g/100 ml
in Phosphatpuffer p_H 7,5; Aufnahmeabstand 20 Min

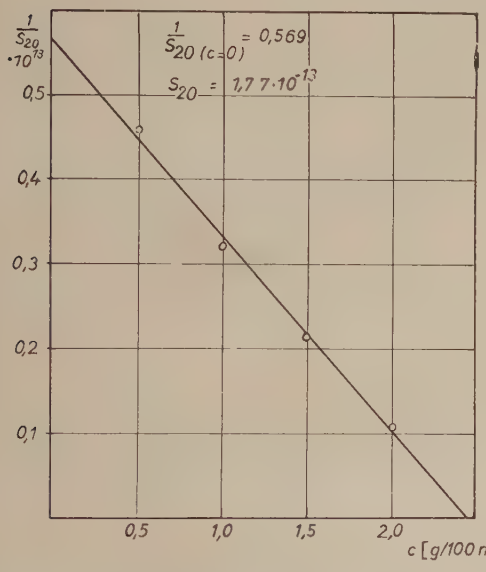


Abb. 11c. Abhängigkeit der Sedimentation von der Konzentration
für Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverh. 1:1)

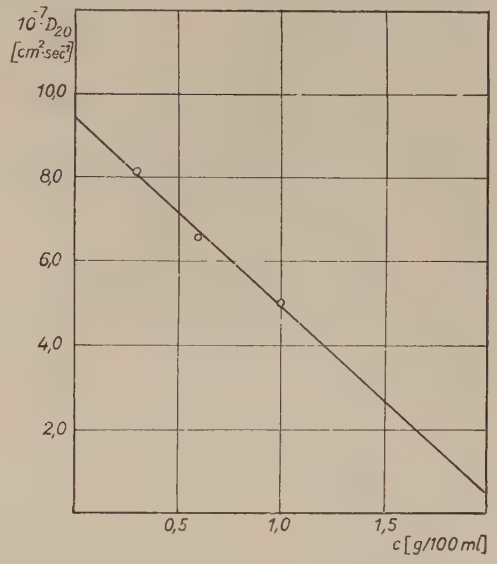


Abb. 11d. Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration
für Poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) (Molverh. 1:1)

α-Struktur eine mehr oder weniger geknäuelte Form in Lösung zu. Die Restrukturierung der Polypeptidcarbonsäuren ist daher eine vordringliche Aufgabe.

Betrachtet man ein schematisches Bild der α-strukturierten Mesohämin-Polypeptidester in Abb. 12, so sollte man erwarten, daß die Peptidwendel *durch thermisch angeregte Schwingungen* kinetische Energie, gerichtet auf die prosthetische Gruppe, zu übertragen befähigt ist; denn jeder Stoß, den die Wendel etwa am Ende erhält, sollte sich zur prosthetischen Gruppe hin fortpflanzen und dort wirksam werden. Wir haben deshalb mit Untersuchungen begonnen, deren Ziel es ist, durch das Studium des Dunkelzerfalls der CO-Hämochromogene unserer Fermentmodelle durch *Einstrahlung von Infrarot* variierender Frequenz eine solche Schwingungsanregung der Wendel zu prüfen. Im Hinblick auf Gleichgewichtslage und Kinetik der Dunkelreaktion sollten sich prosthetische Gruppe und Fermentmodell verschieden verhalten.

Zunächst haben wir die *Temperaturabhängigkeit* (Abb. 13) (mit *W. Broser*) der folgenden Dunkelgleichgewichte

$$[\text{Mesohämin} \cdot \text{Py} \cdot \text{CO}] + \text{Py} \rightleftharpoons [\text{Mesohäm} \cdot 2\,\text{Py}] + \text{CO}$$

$$[\text{Mesohäm} \cdot \text{Py} \cdot \text{CO-poly-(phe-glu)}] + \text{Py} \rightleftharpoons [\text{Mesohäm} \cdot 2\,\text{Py} \cdot \text{poly-(phe-glu)}] + \text{CO}$$

durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[\text{Fe}^{\text{II}}\,\text{Py}_2]}{[\text{Fe}^{\text{II}}\,\text{Py}_{\text{CO}}]} = \frac{K \cdot C_{\text{Py}}}{[\text{CO}]} = \frac{\mathfrak{K}}{p_{\text{CO}}} = \frac{E_{\text{CO}} - E}{E - E_{\text{Py}}}$$

untersucht unter methodischer Anknüpfung an frühere spektrophotometrische Bestimmungen der Reaktionsarbeiten, -wärmen und -entropien von Einschlußverbindungen (75).

Wir untersuchten die obenstehenden Gleichgewichte bei 15° und 25° für Ferment-

modell und Wirkungsgruppe spektrophotometrisch bei der CO-Konzentration 0 der mit Natriumdithionit reduzierten pyridinischen Lösungen, die nur das Pyridinhämo-

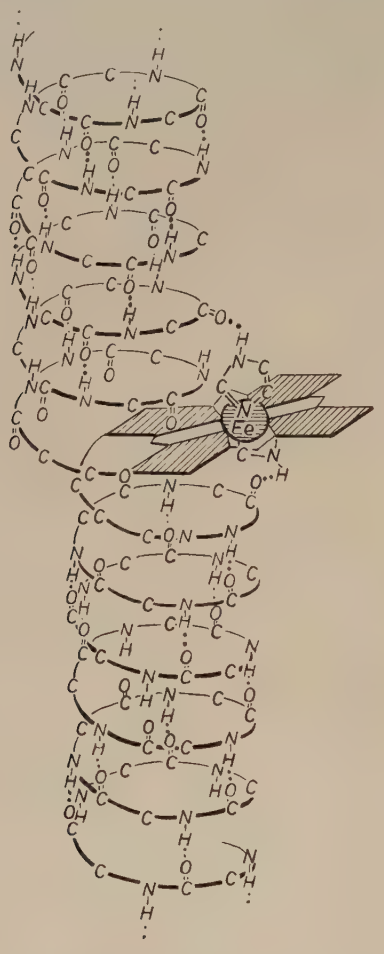


Abb. 12. Vgl. Text

chromogen enthielten (E_{Py} in Abb. 13), sowie nach Sättigung derselben mit CO, wobei vollständig das CO-Hämochromogen (E_{CO}) vorliegt, wir prüften also die Temperaturabhängigkeit, wenn das Gleichgewicht einmal auf die linke, ein weiteres Mal auf die rechte Seite hin verschoben ist, sowie schließlich unter Verwendung eines CO—N_2-Gemisches (CO Partialdruck $0{,}75 \cdot 10^{-2}$ Atm.), in welchem Falle ein Gemisch beider Reaktionspartner vorliegt (E). Die Gleichgewichte stellen sich reversibel ein, wie durch wiederholtes Erwärmen auf 25° (+) und Abkühlen auf 15° (○) ermittelt wurde.

Man entnimmt dem p_K-Wert in der Abb. 13 für das Fermentmodell und dessen Wirkungsgruppe, daß das Gleichgewicht weiter auf der rechten Seite im Falle des Modells liegt und

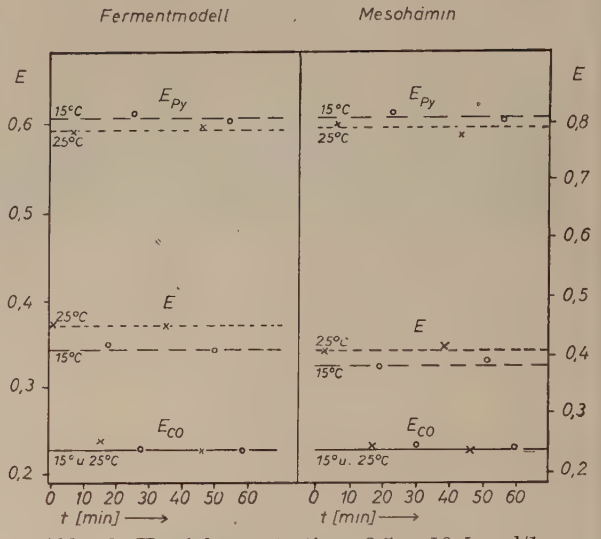


Abb. 13. Häminkonzentration: $2{,}5 \times 10^{-5}$ mol/l; Pyridinkonzentration: 5 mol/l

	p_K^{25}	p_K^{15}	ΔH^0_{298} kcal	ΔF^0_{298} kcal	$298 \cdot \Delta S^0_{298}$ kcal	ΔS^0_{298} Cl
Ferment-modell	6,0	6,3	11,8	8,2	3,6	12,0
Meso-hämin	6,2	6,4	7,9	8,4	—0,5	—1,9
Differenz	—0,2	—0,1	3,9	—0,2	4,1	13,9

Temperaturabhängigkeit des Dunkelzerfalls der CO-Pyridin-Hämochromogene

$$[Fe^{II} \cdot Py \cdot CO] + Py \rightleftharpoons [Fe^{II} \cdot Py_2] + CO$$

von Fermentmodell und prosthetischer Gruppe

daß bei Auftragung der p_K-Werte gegen $\frac{1}{T}$ (Abb. 14) *identische* Gleichgewichtslagen für *verschiedene* Temperaturen sich ergeben, beispielsweise entspricht für $p_K = 6{,}0$ bei dem Fermentmodell (II) eine Temperatur von 25°, bei der Wirkungsgruppe (I) eine solche von 33°; beim Schnittpunkt beider Kurven (11°) sind die p_K-Werte gleich, d. h. bei dieser Temperatur verhalten sich Modell und Wirkungsgruppe identisch.

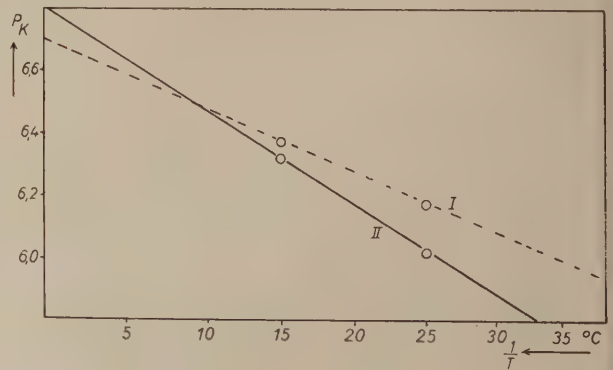


Abb. 14. Abhängigkeit der p_K-Werte von der Temperatur für die Dunkelgleichgewichte von Fermentmodell (II) und dessen Wirkungsgruppe (I)

Aus den Differenzbeträgen für die nach der Gleichung

$$-RT \ln K = \Delta F^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

ermittelten Werte der Reaktionsarbeiten, -wärmen und -entropien von Modell und dessen Wirkungsgruppe ergibt sich, daß das Modell eine um 0,2 kcal größere Reaktionsarbeit unter höherem Wärmeentzug von 4,1 kcal aus der Umgebung zu leisten vermag als die Wirkungsgruppe, die Innere Energie nimmt beim Modell um 3,9 kcal stärker zu als die der prosthetischen Gruppe. Dieser Wärmeentzug ist auf den Einfluß der Polypeptidkette zurückzuführen, wir nehmen an, daß dieser Effekt auf der Übertragung von kinetischer Energie durch die thermisch angeregten Schwingungen der Peptidwendel beruht; daß die Wirkung klein ist, hängt vermutlich mit dem geringen Ordnungszustand der derzeitigen Modelle in Lösung zusammen, wie dies auch den Entropiewerten für Fermentmodelle und Wirkungsgruppen zu entnehmen ist. Trotzdem halten wir die Beobachtung für die Funktion von Enzymen im Hinblick auf die durch Wärmeentzug aus der Umgebung gewonnenen energetischen Beiträge zur Aktivierungsenergie enzymatischer Reaktionen von Bedeutung. Es sei auch die Tatsache vermerkt, daß die Temperaturgabelung von Modell und Wirkungsgruppe (11°) in den Bereich biochemischer Reaktionen fällt.

4. Angeregte Zustände

Die Stabilisierung des Triplet-Zustandes angeregter Moleküle, erkennbar an der Verlängerung der Abklingzeiten von etwa 10^{-8} sec (Fluoreszenz) bis zu Sekunden (Phosphoreszenz), ist vermutlich von beträchtlicher biologischer Bedeutung [*A. Szent-Györgyi* (76)], dabei spielen die Struktur des Wassers [*M. v. Stackelberg* (77)] und geordnete Zustände desselben [*W. H. Rodebush* (78)] zu *eisähnlichen Strukturen* an *Makromolekülen* [*B. Jacobson* (79)] eine wichtige Rolle, wie aus der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von dünnen Wasserfilmen zwischen Glimmerplatten [*L. S. Palmer* (80)] hervorgeht. Nach *A. Szent-Györgyi* (76) erfolgt die Energieübertragung bei der Muskelkontraktion durch angeregte Elektronen, die im Triplet-Zustand stabilisiert werden, bis durch thermische Kollision ihre Energie verteilt wird. *Szent-Györgyi* konnte zeigen, daß alle in Eis eingefrorenen fluoreszierenden Stoffe im Triplet-Zustand stabilisiert werden, ein Vorgang, der auch durch die *ordnenden Eigenschaften* makromolekularer Stoffe herbeigeführt wird: Ein mit Acridinorange angefärbter Muskel zeigt eine *rote* Phosphoreszenz, während derselbe Farbstoff in Wasser eine grüne Fluoreszenz, in Eis dagegen ebenfalls eine *rotbraune* Phosphoreszenz liefert.

Vermutlich beruht die Wirkung vieler, physiologisch aktiver Verbindungen auf der *Beeinflussung elektronischer Anregungszustände*: Wir beobachteten, daß cancerogene Stoffe Einschlußverbindungen (81) mit Cyclodextrinen, Desoxycholsäure, Eiweißstoffen und synthetischen Polypeptiden liefern, und daß sie die durch Fermentmodelle vom Typ der Mesohämin-polyphenylalaninglutaminsäure katalysierte kathodische Reduktion des H_2O_2 hemmen (82). Die Beeinflussung derartiger Anregungszustände durch physiologisch wirksame Stoffe gibt sich häufig durch Fluoreszenzlöschung zu erkennen, und zwar in Konzentrationen, die mit derjenigen der physiologischen Wirkung zusammenfallen. Beispielsweise wird die in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff ausgelöste rötlichbraune Phosphoreszenz der Lactoflavinphosphorsäure in Glycerin-Wasser bei tiefen Temperaturen durch 2,4-Dinitrophenol gelöscht (76).

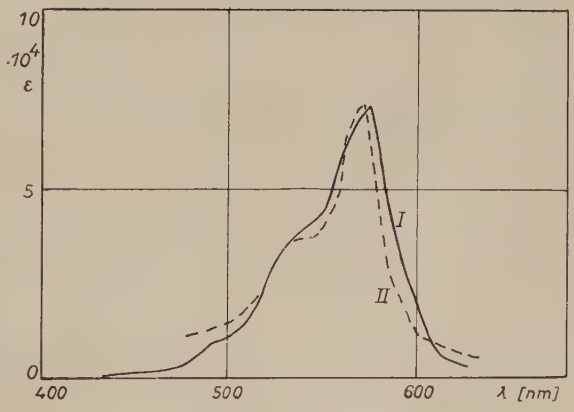
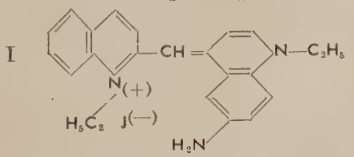
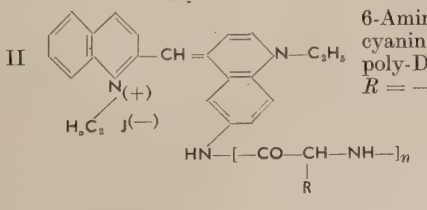


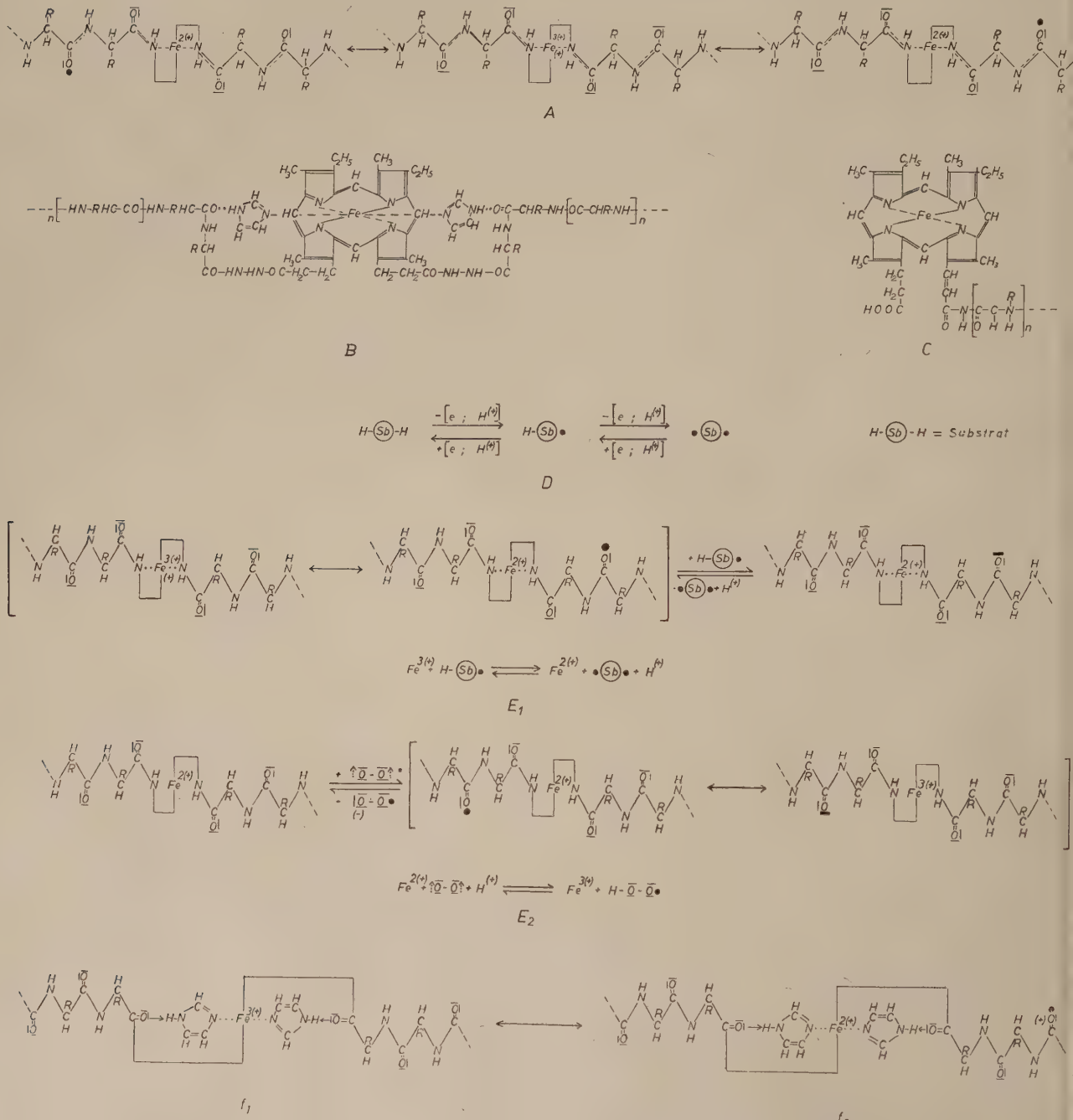
Abb. 15a. Absorptionsspektren in Pyridin-Wasser von 6-Amino-iso-cyanin-äthyljodid



6-Amino-iso-cyanin-äthyljodid-poly-DL-alanin
$R = -CH_3$



Wir sind – durch Zufall – bei Studien der Energieübertragung (83) derartigen Erscheinungen begegnet bei Untersuchung des Systems Mesohämin-poly-DL-phenylalaninglutaminsäure/Isocyanin-poly-DL-alanin. Aus Abb. 15a entnimmt man die Absorptionsspektren des durch Initiierung der Polykondensation des N-Carboxyanhydrids von DL-Alanin mit dem 6-Aminoisocyaninäthyljodid (I) erhältlichen 6-Aminoisocyaninäthyljodid-poly-DL-alanins (Sensibilisator-Polypeptid, vgl. II). Wir bestimmten den der photochemischen Zerfallskonstanten Z_i proportionalen Quotienten der Lichtintensitäten für das Dunkel- bzw. Hellgleichgewicht $\left(\ln \frac{J_D}{J_H}\right)$ bei *Einstrahlung* in die farbgebende Gruppe des *Sensibilisator-Polypeptids* (Licht-



Schema 3. Vgl. Text

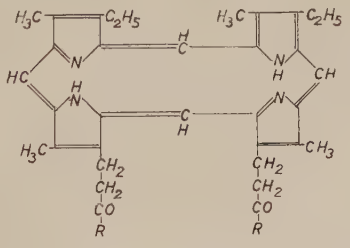
Abb. 15.b Photochemische Spaltung des Mesohämin-poly-DL-(phenylalaninglutaminsäure)-pyridin-hämochromogens bei Einstrahlung in die Häminwirkungsgruppe des Fermentmodells ($\lambda = 405$ nm) bzw. in die Isocyaningruppe des Isocyanin-Polypeptids ($\lambda = 578$ nm)

Nr.	System	$\log \frac{J_D}{J_H}$ bei 405 nm	$\log \frac{J_D}{J_H}$ bei 578 nm
1	Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) $c = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	0,064	0,021
2	Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) + Isocyanin-poly-DL-alanin (*nicht* umgefällt) $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l	0,012	0,0048
3	wie 2 Isocyanin-polypeptid wurde *wiederholt* umgefällt	—	0,023
4	Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) + *Spur Nitrobenzol*	0,025	—

absorption für Rotbande $\lambda = 578$ nm: 88%) bzw. bei Einstrahlung in die prosthetische Gruppe des Oxydase-Modells (Blaubande, $\lambda = 405$ nm) und beobachteten, daß eine Energieübertragung – vermutlich infolge Fehlens aromatischer bzw. heterocyclischer Aminosäure-Reste in der Polypeptidkette des Sensibilisator-Polypeptids – nicht stattfindet, wie man durch Quotientenvergleich aus Abb. 15b (vgl. Versuchsanordnung Nr. 1 und 3) entnimmt, obwohl für den Fall, daß die gesamte vom Isocyanin aufgenommene Energie zur Spaltung des CO-Komplexes beitragen sollte, eine Verachtfachung der photochemischen Zerfallskonstanten zu erwarten war. Zu unserer Überraschung wurde in Vorversuchen (Nr. 2, Abb. 15b) sogar eine Hemmung beobachtet, welche von – dem Sensibilisator-Polypeptid hartnäckig anhaftenden – Spuren von Nitrobenzol herrührte, die der Polykondensation des Präparats in diesem Lösungsmittel entstammten und nur durch häufiges Umfällen des Polypeptids vollständig zu entfernen sind (vgl. von 1 und 3 in Abb. 10b). In der Tat setzt zugefügtes Nitrobenzol die Quantenausbeute der Kohlenoxydverbindung des Oxydasemodells stark herab (vgl. 4 und 1). Wir nehmen an, daß der Nitrobenzoleffekt auf einer *Hemmung* der Elektronen bzw. der *energiefortleitenden* Eigenschaften der Polypeptidkette beruht, denn die Wirkung des Nitrobenzols als Inhibitor radikalischer Polymerisationsvorgänge ist bekannt (84). Man weiß auch, daß aromatische Nitrokörper π-Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen liefern, die Bindungsenergien dieser Addukte sind bekannt [*G. Briegleb* (85)]. Wir nehmen an, daß eine ähnliche Beziehung des Nitrobenzols zu aromatischen Phenylalanin-Einheiten unserer Fermentmodelle vorliegt, und schließen auf „eine Anteiligkeit der π-Ladungswolke an dem Elektronensystem der polaren Komponente" (86).

Betrachtet man in Schema 3 die Mesohäminpolypeptide, in welchen die Wirkungsgruppe mittelbar (3B) oder unmittelbar (3C) mit der Peptidkette konjugiert ist, als *mesomeres System* (3A), so bedeutet dies, daß die Peptidkette bei photochemischen bzw. Redoxvorgängen kurzzeitig radikalischen Charakter annehmen muß. Die Oxydation des Substrats [H-Sb-H], das sich im Redoxgleichgewicht (3D) befindet, würde sich dann gemäß E_1 und E_2 so vollziehen, daß das Substrat nach einem Ein-Elektronen-Mechanismus [*L. Michaelis* (87)] unter Zwischenstoffbildung seines Semichinons [H—Sb·] mit der (radikalischen) Kette oder dem Bezirk des Oxydasemodells (Einschlußsystem) in Reaktion tritt. Damit kommt dem Komplexbildungsgleichgewicht (3f) für den Ladungstransport besondere Bedeutung zu. Das Hämin (f_1) sollte sich demnach zum Hämochromogen mit radikalischer Peptidkette, d. h. zur mesomeren Struktur (f_2) stabilisieren.

Nach *L. Pauling* und Mitarb. (88) existieren auf Grund magnetischer Messungen



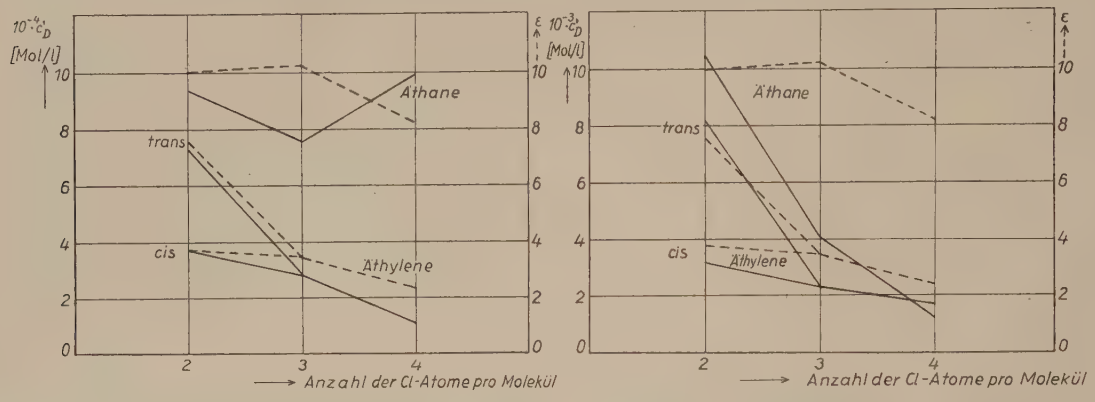
IVa R = $H_3COOC-\underset{\underset{NH}{|}}{CH}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{\underset{NH}{|}}{CH}-COOCH_3$ F. 248°

IVb R = $-NH-\underset{\underset{COOCH_2C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-S-CH_2-C_6H_5$ F. 171°

IVc R = $-NH-\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{CH}-CH_2-S-CH_2-C_6H_5$ F. 168°

Schema 4. Vgl. Text

die Fluoride, Cyanide, Hydrogensulfide sowie Hydroxyde der Ferri-Stufen des Blutfarbstoffs, sowie das Ferrohämoglobin in der radikalischen (ionischen) Struktur. Neben reinen covalenten Strukturen (Oxy-, Ferrohämoglobin) werden jedoch auch gemischte ionisch-covalente Strukturen beobachtet (Häm-Hämin, Hämochromogen). Offensichtlich hängt dies mit der Konstitution der Febenachbarten Gruppen, sowie mit dem räumlichen Bau der Polypeptidkette zusammen.



β-Cyclodextrin Abb. 16a–b α-Cyclodextrin

Abhängigkeit der Löslichkeit von Einschlußsystemen des α- und β-Cyclodextrins mit den Polyhalogenäthylenen und -äthanen sowie der Dielektrizitätskonstanten von der Zahl der Halogenatome bei 20° C. c_D = verbleibende, polarisationsoptisch bestimmte Dextrinkonzentration nach Sättigung einer 10^{-3} m (β-) bzw. 10^{-2} m (α-) Dextrinlösung mit den genannten Kohlenwasserstoffen nach Abtrennung der unlöslichen Addukte und Zerlegung der gelösten Einschlußverbindungen. ε = Dielektrizitätskonstante

Radikalische Zwischenstoffe spielen in Merkaptan-Disulfid-Systemen vom Typ der unten beschriebenen zyklischen Peptiddisulfide bei Redox- und photochemischen Vorgängen eine wichtige Rolle (89). Sie entstehen offensichtlich als Zwischenstoffprodukte beim mehrstündigen Aufbewahren des kristallisierten Mesoporphyrincyst*ein*methylesters (Schema 4a) bei kurzzeitiger Aufbewahrung in Lösungsmitteln (Eisessig, Dioxan, Pyridin), bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln (Na/NH_3, $Fe^{2(+)}$), beim Versuch der Abspaltung der Benzylgruppen (Na/NH_3) aus dem Mesoporphyrin-S-benzylcyst*ein*benzyl- (IVb) bzw. dem -methyl- (IVc) Ester (mit *R. Wissler*).

Mit Sicherheit spielen radikalische Zwischenstoffe und polare Strukturen bei der Bildung von Einschlußsystemen mit *cancerogenen Verbindungen* (90) eine Rolle. Es wird diesbezüglich auf Bindungsgrade (bond-order), freie Valenzen und Bindungsenergien in cancerogenen Kohlenwasserstoffen verwiesen [K-, L-Region (91)].

Wir prüfen z. Zt. (mit *W. Broser* und *I. Sommer*) den Einfluß cancerogener Stoffe auf die Energieleitung in Modellen (vgl. Abb. 9) wie auch die Beeinflussung solcher Gleichgewichte durch carcinostatische Verbindungen.

Man verdankt *O. Warburg* (92) den grundlegenden Befund, daß malignes Wachstum und eine erhöhte aerobe Glycolyse im Zusammenhang stehen.

Wenn die Vorstellung von der Unterbrechung der Energie- bzw. Elektronenfortleitung der Peptidkette zutreffend ist, so läßt sich eine Krebstherapie aufbauen entweder auf einer Enthemmung der Atmung (1) oder auf einer Hemmung der Glycolyse (2):

(1) Enzym-cancerogene Verbindung + Einschlußsystembildner $\rightleftarrows$ Enzym-(reaktiviert) + cancerogene Verbindung — Einschlußverbindung;

(2a) Enzym + Carcinostaticum $\rightleftarrows$ Apoenzym — Carcinostaticum + prosthetische Gruppe;

(2b) Enzym + Carcinostaticum $\rightleftarrows$ Enzym-Carcinostaticum.

Der Vorgang (2a) schließt sich an die Feststellung *O. Warburg*s an, daß die Proteine des oxydierenden und reduzierenden Gärungsfermentes verschieden sind (93), mithin die prosthetische Gruppe verdrängbar ist. Das Gleichgewicht (2b) beruht auf Substratverdrängung. Kürzlich hat *H. Holzer* (94) gezeigt, daß es möglich ist, die anaerobe und aerobe Glycolyse fast vollständig zu hemmen, ohne die Atmungsprozesse zu beeinflussen, der Überlegung folgend, daß „von der in den Zellen vorhandenen Triosephosphatdehydrase-Aktivität nur ein geringer Teil

für den Atmungsprozeß benötigt wird, während das Enzym bei der Glykolyse voll ausgelastet ist". Zum Wirkungsmechanismus der Hemmstoffe wurde eine Reaktion mit SH-Gruppen angenommen, wir halten es für wahrscheinlicher, daß es sich um eine Gleichgewichtsverschiebung gemäß (2a) oder (2b) handelt, denn die Hemmung durch Triäthylenmelamin (95) ist sonst nicht erklärbar. Im übrigen wird auf das Chinonaddukt des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cystein-disulfids (Abb. 20) verwiesen, wie auch auf die krebserzeugenden Eigenschaften der Chinone (96).

5. *Konstellationsfragen* (mit *H. Jehring* und *W. Broser*)

Die Frage, ob in Einschlußhohlräumen aufgenommene Gastmoleküle eine Änderung ihrer Konstellation gegenüber dem freien Zustand erfahren, ist für die Funktion von Enzymen (z. B. Peptidasen) sicher von Bedeutung, zumal der Effekt mit einem Beitrag zur Aktivierungsenergie von in diesen Einschlußsystemen ablaufenden chemischen Reaktionen verknüpft sein kann.

Da die Einschlußverbindungsbildung Polarisationseffekte auslöst, sollte man durch Messung der Dielektrizitätskonstanten derartiger Systeme Rückschlüsse ziehen können, welche Konstellationen im Einschluß vorliegen. Andrerseits sollte man eine *Proportionalität* zwischen Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit erwarten. Dies ist in der Tat der Fall; wie man Abb. 16a entnimmt, verläuft die Löslichkeit von Polyhalogen*äthylen*-Addukten (I) symbat mit der Dielektrizitätskonstanten (II) der freien Kohlenwasserstoffe, dies gilt sowohl für das α-Cyclodextrin (Abb. 16a) wie auch für das β-Cyclodextrin (Abb. 16b). Bei den Polyhalogen*äthanen* ist dagegen eine solche Proportionalität nicht zu beobachten, wie man den Kurven III (Löslichkeit) bzw. IV (Dielektrizitätskonstante) entnimmt; wir schließen daraus, daß diese Verbindungen im Einschlußhohlraum in einer *anderen* Konstellation vorliegen als in freier Form. Der Vergleich der α- und β-Cyclodextrin-Polyhalogenäthan-Addukte läßt außerdem erkennen, daß die Konstellationen in den beiden Dextrinen sich unterscheiden müssen, dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Ringgröße der beiden Dextrine zurückzuführen, die eine verschiedene Lagerung der Polyhalogenäthane in den Einschlußhohlräumen zulassen.

Zusammenfassung zu Teil II

Die in Teil I beschriebenen, teils früher beobachteten Erhöhungen der katalytischen Aktivitäten von Oxydasemodellen werden auf Wechselwirkung der Polypeptidkette mit der prosthetischen Gruppe und dem Substrat zurückgeführt. Es handelt sich um teils positive, teils negative Beiträge durch Veränderung des Redoxpotentials von prosthetischer Gruppe und Substrat. Die Erscheinungen werden verglichen mit solchen an definierten Einschlußverbindungen vom Dextrin- und Desoxycholsäure-Typ.

Die Aktivitätserhöhungen werden weiter zurückgeführt auf die energiefortleitenden Eigenschaften der Peptidkette, bewiesen durch fotochemische Untersuchungen an den CO-Verbindungen von Fermentmodell und Wirkungsgruppe.

Schließlich wird die Aktivierung zurückgeführt auf Übertragung von mechanischer Energie durch die Peptid-Wendel auf die Wirkungsgruppe. Es wurde gezeigt, daß identische Gleichgewichtslagen bei den Dunkelgleichgewichten der CO-Verbindungen verschiedenen Temperaturen für Wirkungsgruppe und Modelle entsprechen.

Es wird auf die Bedeutung angeregter Zustände für die physiologische Wirkung hingewiesen und gezeigt, daß man die fotochemische Spaltung der CO-Verbindungen von Fermentmodellen durch typische Radikal-Abbrecher wie Nitrobenzol hemmen kann. Es wird darauf hingewiesen, daß vermutlich auch canzerogene Stoffe die Energieleitung bei Enzymen beeinflussen.

Konstellationsänderungen werden erstmalig durch Vergleich von Löslichkeit und Dielektrizitätskonstanten in Einschlußhohlräumen nachgewiesen, ihre Bedeutung für die Funktion, z. B. von Peptidasen, wird unterstrichen.

Schrifttum zu Teil II

(Vgl. Seite 9)

47) *Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann* u. *H. Gnichtel*, Angew. Chemie **66**, 123 (1954) (vgl. Abb. 23, 24 u. 25).

48) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. Abb. 6a u. 6b, S. 91).

49) Wie 48) (vgl. Abb. 16, S. 99).

50) Wie 48) (vgl. Abb. 7–10, S. 93–94); ferner *W. Broser* u. *Ch. Bahr*, Z. Naturforschg. **10b**, 121 (1955).

51) *Lautsch, W., W. Broser* u. *Kl. Becker*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 174 (1957).

52) *Warburg, O.*, Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Berlin 1946), S. 129; *O. Warburg* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **193**, 339 (1928); **214** 64 (1929); *O. Warburg*, Angew. Chem. **45**, 1 (1932); *F. Kubowitz* u. *E. Haas*, Biochem. Z. **255**, 247 (1932).

53) *Bücher, Th.* u. *J. Caspers*, Naturwiss. **33**, 93 (1946); vgl. auch *Th. Bücher*, Angew. Chemie **62**, 256 (1950).

54) *Bücher, Th.*, Proteine als Träger der Fermentwirkung in Biologie und Wirkung der Fermente (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

55) *Riehl, N.*, Naturwiss. **28**, 601 (1940); vgl. auch **29**, 625 (1941).

56) *Scheibe, G.*, Angew. Chem. **50**, 51, 218 (1937); Kolloid-Z. **82**, 1 (1938); Z. Elektrochem., **52**, 283 (1948).

57) *Zimmermann, H.* u. *G. Scheibe*, Z. Elektrochem. **60**, 566 (1956).

58) *Timofeeff-Ressovsky, N. W., N. Riehl* u. *H. G. Zimmer*, Naturwiss. **29**, 652 (1941).

59) *Szent-Györgyi, A.*, Nature (London) **148**, 157 (1941).

60) *Warburg, O.* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **200**, 414 (1928); **202**, 202 (1928); **204**, 495 (1928); *Th. Bücher* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **311**, 163 (1942).
61) *Broser, W.* u. *W. Lautsch*, Naturwiss. **42**, 513 (1955); *W. Broser* u. *W. Lautsch*, Z. Naturforschg. **11b**, 453 (1956).
62) *Warburg, O.* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **202**, 202 (1928).
63) *Wirtz, K.* u. Mitarb., Z. Naturforschg. **2a**, 264 (1947); **2b**, 94 (1947); **3b**, 131 (1948); J. chem. Physics **172**, 745 (1949); Z. Elektrochem., **54**, 47 (1950).
64) *Scheibe, G.*, Naturwiss. **35**, 168 (1948).
65) *Fischer, H.* u. *O. Moldenhauer*, Liebigs Ann. Chem. **481**, 132 (1930); *H. Fischer* u. *H. Siebel*, Liebigs Ann. Chem. **499**, 84 (1932).
66) *Lautsch, W., W. Broser* u. *V. Gödicke*, Z. Naturforschg. **12b**, 303 (1957).
67) *Bamford, C. H., W. E. Hanby* u. *F. Happey*, Nature **164**, 751 (1949).
68) *Darmon, S. E.* u. *G. B. B. M. Sutherland*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2074 (1947), sowie *W. T. Astbury, C. E. Dalgliesh, S. E. Darmon* u. *G. B. B. M. Sutherland*, Nature **162**, 596 (1948).
69) *Elliott, A., E. J. Ambrose* u. *R. B. Temple*, J. Chem. Physics **16**, 877 (1948); *E. J. Ambrose* u. *W. E. Hanby*, Nature **163**, 483 (1949); *E. J. Ambrose, A. Elliott* u. *R. B. Temple*, Nature **163**, 859 (1949); *A. Elliott* u. *E. J. Ambrose*, Nature **165**, 921 (1950).
70) *Elliott, A., E. J. Ambrose* u. *C. Robinson*, Nature **166**, 194 (1950); *E. J. Ambrose* u. *A. Elliott*, Proc. Roy. Soc. Ser. A **208**, 75 (1951); ebenda **206**, 206 (1951).
71) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954); vgl. S. 139 Abb. 19.
72) *Blout, E. R.* u. *R. H. Carlson*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 941 (1956); *P. Doty, J. H. Bradbury* u. *A. M. Holtzer*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 947 (1956).
73) *Lamm, O.*, Z. physik. Chem. (A) **138**, 313 (1928); ebenda **143**, 177 (1929); Nature **132**, 820 (1933).
74) *Meyerhoff, G.*, Makromol. Chem. **6**, 197 (1951).
75) *Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann* u. *H. Gnichtel*, Angew. Chem. **66**, 123 (1954); *W. Broser* u. *W. Lautsch*, Z. Naturforschg. **8b**, 711 (1953).
76) *Szent-Györgyi, A.*, Science **124**, 873 (1956).
77) *v. Stackelberg, M.* u. Mitarb., Naturwiss. **36**, 327, 359 (1949); **38**, 456 (1951); **39**, 20 (1952).
78) *Rodebush, W. H.* u. *A. M. Buswell*, Sci. Amer. **194**, 77 (1956).
79) *Jacobson, B.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2919 (1955).
80) *Palmer, L. S.*, Nature **170**, 796 (1952).
81) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. insbes. 15a u. 15c, S. 98); ferner *W. Lautsch, W. Bandel* u. *W. Broser*, Z. Naturforschg. **11b**, 282 (1956).
82) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. insbes. Abb. 15b, S. 98).
83) *Lautsch, W., W. Broser* u. *V. Gödicke*, Z. Naturforschg. **12b**, 303 (1957).
84) Vgl. *G. V. Schulz* in: Naturforschung und Medizin in Deutschland, Band 30, Physik. Chem. S. 93 (Weinheim 1948).
85) *Briegleb, G., T. H. Schachowskoy*, Z. physik. Chem. (B) **19**, 255 (1932); *G. Briegleb* u. *K. Kambeitz*, Z. physik. Chem. (B) **31**, 58 (1935); **32**, 305 (1936); *G. Briegleb*, ebenda **26**, 63 (1934); vgl. auch G. *Briegleb*, Zwischenmolekulare Kräfte (Stuttgart 1937).
86) *Briegleb, G.* in: Zwischenmolekulare Kräfte, Biophysik. Arbeitstagung 1948 (Karlsruhe 1949), siehe S. 13, 54–57.
87) *Michaelis, L.*, Occurrence and Significance of Semiquinone Radicals, Ann. New York Acad. Sci. **40**, 39, (1940).
88) *Pauling, L.* u. *C. B. Coryell*, Proc. nat. Acad. Sci. USA **22**, 159 (1936); **22**, 210 (1936); *C. B. Coryell, F. Stitt* u. *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 633 (1937); vgl. auch R. *Lemberg* u. *J. W. Legge*, Hematin Compounds and Bile Pigments (New York 1949).
89) *Calvin, M.* u. *J. Baltrop*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 6153 (1952).
90) Vgl. Abb. 15a, c u. Abb. 16 in Kolloid-Z. **144**, 82 (1955).
91) *Coulson, C. A.* in Advances in Cancer Research, Band I, S. 2; *G. M. Badger*, ebenda Band II, S. 73; *A. Pullman* u. *B. Pullman*, ebenda Band III, S. 117.
92) *Warburg, O.*, Stoffwechsel der Tumoren (Berlin 1926).
93) *Warburg, O.*, Wasserstoffübertragende Fermente (Berlin 1948).
94) *Holzer, H., G. Sedlmayr* u. *A. Kemnitz*, Biochem. Z. **328**, 163 (1956).
95) Ergebnisse klinischer Anwendungen von Triamelin, Farbwerke Hoechst, Pharmaz.-wissenschaftl. Abt.
96) *Takizawa, N.*, Proc. Imp. Acad. (Tokio), **16**, 309 (1940); *Gann*, Jap. J. Cancer Research **34**, 158 (1940).

Teil III:

Makromolekulare Verbindungen mit Einschlußbezirken, Gaseinschlußsysteme und sterische Spezifität

Von W. Lautsch, R. Wiechert, D. Heinicke, H. Rauhut und *W. Grimm*

In früheren Arbeiten haben wir auf spektrophotometrischem (97) Wege, polarographisch (98), durch Löslichkeitserhöhung (99), durch Studium des Verhaltens in der Ultrazentrifuge (100) für Fermentmodelle, synthetische Polypeptide und Eiweißkörper (Rinderglobin, -albumin usw.) die Fähigkeit zur Bildung von Einschlußsystemen bewiesen. Die Deutung war nur durch Vergleich der an makromolekularen Systemen beobachteten Wechselwirkungen, wie die Verschiebung der Bandenmaxima, Veränderung der Säuredissoziationskonstanten, des Redoxpotentials, der Radikalstabilisierung, mit entsprechenden Erscheinungen an definierten Einschlußverbindungen vom Cyclodextrin- und Desoxycholsäure-Typ möglich. Den Beweis für die Richtigkeit unserer Vorstellungen erbrachten wir durch Aufbau von Hochmolekularen mit definierten Einschlußbezirken (101): Der durch Vernetzung des Hepta-amino-β-cyclodextrins mit Hexamethylen-

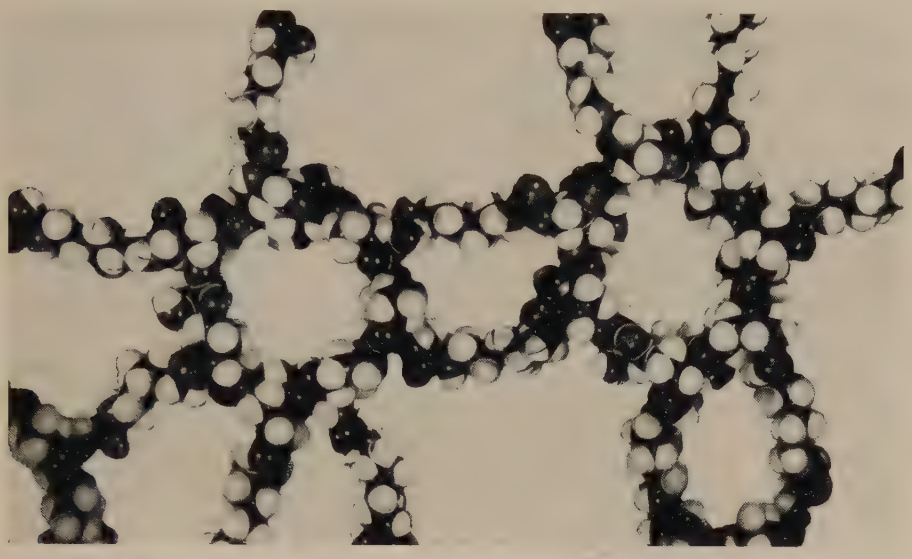


Abb. 17a. Kalottenmodell des Poly-[β-cyclodextrin-hepta-(trimethylenharnstoff)]

Abb. 17b. Modell des mit Hexamethylendiisocyanat vernetzten Poly-DL-(phenylalanin-lysin) (Molverhältnis 1:1) bei vollständiger Vernetzung

diisocyanat erhältliche Poly-(β-cyclodextrin-heptatrimethylenharnstoff)(„Poly-β-dextrin" Abb. 17a), sowie der durch Hydrolyse des Hexamethylendiisocyanats resultierende, vernetzte Poly-(hexamethylenharnstoff), sowie schließlich die mit Hexamethylendiisocyanat (Abb. 17b) oder durch Cystineinheiten (Abbildung 17c) vernetzten Polypeptiden zeigen *Polarisationswirkungen* in ihren Einschlußhohlräumen wie die Jodreaktion, Veränderungen der Säuredissoziationskonstanten, Verschiebung der Keto-Enol- und der Nitro-Azinitro-Gleichgewichte, wie Tab. 6 zeigt.

V. Sterische Sepzifität

Zu Fermentmodellen mit sterischer Spezifität sowie zu Adsorbentien mit der Fähigkeit zur Spaltung von Racematen sollte man durch Bildung von hochmolekularen Einschlußsystemen gelangen, dazu sollten *Ketten*-Einschlußsysteme [konzentrations*abhängige* Einschließung der Gastmoleküle (Albu-

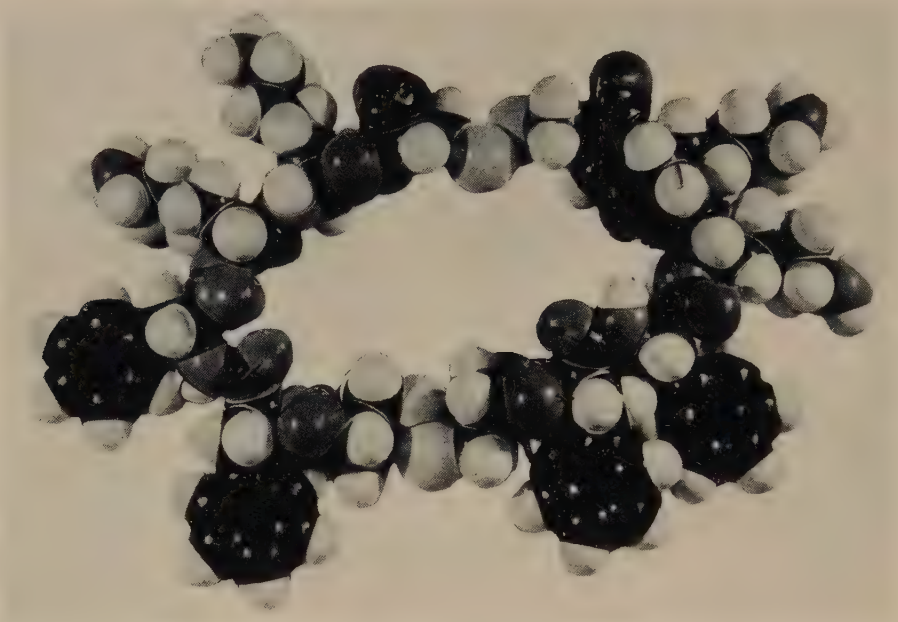


Abb. 17c. Kalottenmodell des cystinvernetzten Poly-L-(phenylalanin-lysinhydrobromid-cystin) (Molverhältnis 2:2:1)

mintyp]), *Ring-*, *Netz-* und *Schicht*-Einschlußsysteme [spezifische, weitgehend konzentrations*un*abhängige Einschlußsysteme (Globin-Typ)] oder *Assoziat*-Einschlußsysteme (Desoxycholsäure-, Insulin-Typ) befähigt sein (102). Die sterische Spezifität solcher Modelle bzw. Adsorbentien ist von der Lage der Einschlußgleichgewichte der diastereomeren Zwischenstoffe abhängig und kann sich bei ungünstiger Lage der Gleichgewichte dem Nachweis entziehen (103). Wir haben zunächst die *ersten beiden* der obengenannten Typen von Einschlußsystembildnern auf die Fähigkeit zur Racematspaltung geprüft (mit *D. Heinicke*). Einen Hinweis auf die Notwendigkeit der Anwesenheit polarisierbarer Atome bzw. Atomgruppen hatte bereits die Untersuchung der Einschlußsysteme Tetrachlorsalicil/ bzw. Dibromsalicil/Globin (Albumin) gegeben (102). Um das Problem der sterischen Spezifität von Fermentmodellen anzugehen, bedienten wir uns der Zuordnung von *Substraten* mit polarisierbaren Atomgruppen. Bei der Auswahl war die *physiologische Aktivität* (Chloral, Chloroform, Trichloressigsäure usw.) ein wichtiger Hinweis: In der Tat erwies sich die Trichloracetylgruppe als ausgezeichnet geeignete, *einschließungsbegünstigende* Atomgruppe (104).

Tab. 7 zeigt das Ergebnis der Spaltungsversuche einiger DL-Aminosäuren, welche an Stärke (*Ketteneinschlußsystembildner*) in Gestalt ihrer Acetyl-, Benzoyl- und Trichloracetyl-Derivate gespalten wurden. Man entnimmt Tab. 7, daß die freien Aminosäuren in der Regel nicht, ihre Acetyl- und Benzoylderivate zu etwa 30—50%, ihre *Trichlor-*

Tabelle 6

	Maxima des Joddampfes	Enol-Zuwachs in %*)	p-Nitrophenol	Phenolphthaleinlösung p_H 10,8
Cycloheptamino-β-cyclodextrin	482	—	gelbe Aziform	Entfärbung
Poly-[β-cyclodextrin-hepta-(trimethylenharnstoff)] (vgl. Abb. 13a)	438	23,8	gelbe Aziform	Entfärbung
Poly-(hexamethylenharnstoff) (vernetzt) ...	425	28,8	gelbe Aziform	Entfärbung
Poly-DL-(phenylalaninlysin) (Molverh.: 1:1, vernetzt mit Hexamethylendiisocyanat) (vgl. Abb. 13b)	421	31,3	gelbe Aziform	Entfärbung

*) Durchsatz von je 10 cm³ 10,5%iger alkoholischer Lösung von Acetessigester durch Säulen mit je 200 mg Adsorbens.

Tabelle 7

Racematspaltung einiger DL-Aminosäuren und ihrer Acetyl-, Benzoyl- und Trichloracetyl-Derivate an Stärke (Säulenlänge 1100 mm, Durchmesser 22 mm)

	Freie Aminosäure	Acetylaminosäure	Benzoylaminosäure	Trichloracetyl-aminosäure
Alanin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +10{,}2$ $[\alpha]_D^{20} = -9{,}8$	$[\alpha]_D^{20} = -18{,}3$ $[\alpha]_D^{20} = +22{,}5$
Norleucin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +9{,}6$ $[\alpha]_D^{20} = -9{,}9$	nicht untersucht
Leucin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	nicht untersucht	$[\alpha]_D^{20} = -23{,}8$ $[\alpha]_D^{20} = +27{,}3$
Phenylalanin	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +12{,}5$ $[\alpha]_D^{20} = -10{,}9$	nicht untersucht	nicht untersucht

Tabelle 8

Maximale Aktivierung einiger DL-Aminosäuren an Einschlußsystembildnern

Substrat	Einschlußsystem-Bildner: Ketten-Einschluß-systembildner	Einschlußsystem-Bildner: Ring-, Netz- oder Schicht-Einschluß-systembildner	Erste Fraktion	Akt. %	Form	Letzte Fraktion	Akt. %	Form
TCA-Alanin	Stärke	—	$[\alpha]_D^{20} = -18{,}3°$	65,3	L	$[\alpha]_D^{20} = +22{,}5°$	80,4	D
TCA-Leucin	Stärke	—	$[\alpha]_D^{20} = -23{,}8°$		L	$[\alpha]_D^{20} = +27{,}3°$		D
TCA-Leucin	Poly-D-phenylalanin	—	$[\alpha]_D^{20} = -6 \pm 4°$		L	$[\alpha]_D^{20} = +10 \pm 4°$		D
Histidin	Poly-D-phenylalanin	—	$[\alpha]_D^{20} = +2{,}6 \pm 0{,}3°$	6,5	D	$[\alpha]_D^{20} = -12 \pm 4°$	30	L
Histidin	—	Poly-(L-phenylalanin-L-lysin-L-cystin) (1:1:1)	$[\alpha]_D^{20} = -5 \pm 2°$	12,5	L	$[\alpha]_D^{20} = +16 \pm 4°$	40	D
Histidin	—	Poly-L-phenylalanin-L-lysin) (vernetzt mit Hexamethylendiisocyanat	$[\alpha]_D^{20} = -7 \pm 3°$	17,5	L	$[\alpha]_D^{20} = +18 \pm 4°$	45	D

acetylderivate jedoch *bis zu 90% aktivierbar* sind, es sei denn, daß die *Seitenkette* der betreffenden Aminosäuren bereits eine einschlußbegünstigende Atomgruppe enthält, wie Phenylalanin. Heterocyclische Aminosäuren verhalten sich analog, wir konnten DL-*Histidin* an dem obengenannten *2. Typ* hochmolekularer Einschlußsystembildner (Ring-, Netz- oder Schichteinschlußsysteme) spalten: Die chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an Poly-β-dextrin zeigt Abb. 18a, an Poly-L-(phenylalaninlysincystin) 18b, an mit Hexamethylendiisocyanat vernetztem Poly-L-(phenylalaninlysin) 18c.

Auch an Ketteneinschlußsystembildnern konnte DL-Histidin gespalten werden, an Poly-D-phenylalanin (18d), sowie an Stärke (18e).

Die maximalen Aktivierungen zeigt Tab. 8. Aus dieser Zusammenstellung entnimmt man ferner, daß die aus (natürlichen) L-Aminosäuren aufgebauten Polypeptide, wie auch die Stärke, sowie die aus ihr durch enzymatischen Abbau (105) hervorgegangenen Dextrine und aus den letzteren gewonnenen Polydextrine die D-Form der Aminosäuren stärker adsorbieren als die natürliche L-Form, entsprechend hält das Poly-D-phenylalanin

die natürliche L-Form stärker zurück. Schließlich sei noch auf die verschiedene Lage der Maxima der Drehwerts- und Konzentrationskurven in Abb. 18a–d hingewiesen:

Das Ergebnis zeigt, daß die Natur bei der sterischen Spezifität ihrer Enzyme sich offensichtlich nicht des Prinzips der Ringeinschlußsysteme mit eingeschlossenen Substraten als Gastmoleküle bedient, denn es wird von den natürlich konfigurierten Adsorbentien stets der unnatürliche Antipode stärker gebunden als der natürliche und umgekehrt, schließlich ist auch die beobachtete Spezifität bei weitem nicht ausreichend. Eine Lösung des Problems der Zugehörigkeit gleichkonfigurierter Formen von Enzym und Substrat erblicken wir dagegen in der in Abb. 22 wiedergegebenen, noch zu besprechenden Modellvorstellung.

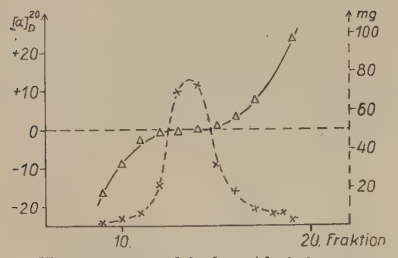


Abb. 18a. Chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an vernetztem Poly-β-aminodextrin. Verhältnis Substrat:Träger = 1:75; Säulenlänge: 300 mm; Durchmesser: 14 mm. 0,298 g DL-Histidin in 3,5 ml H_2O; Fraktionsgröße: 2,5 ml

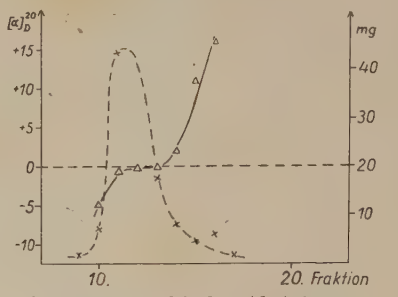


Abb. 18b. Chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an Poly-L-(phenylalanin-lysin-cystin) (1:1:1). Verhältnis Substrat:Träger = 1:50. Säulenlänge: 200 mm; Durchmesser 12 mm; 0,2621 g DL-Histidin-HCl in 2 ml H_2O. Entwickler: H_2O; Entwickler: H_2O; Fraktionsgröße: 3 ml

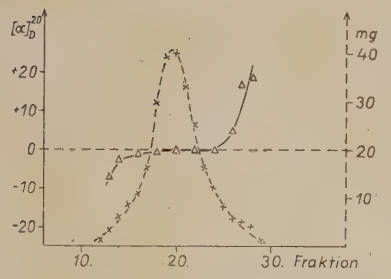


Abb. 18c. Chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an vernetztem Poly-L-(phenylalanin-lysin) (1:1). Verhältnis Substrat:Träger = 1:50. Säulenlänge: 200 mm; Durchmesser: 24 mm; 0,338 g DL-Histidin in 4 ml H_2O. Entwickler: H_2O; Fraktionsgröße: 2,5 ml

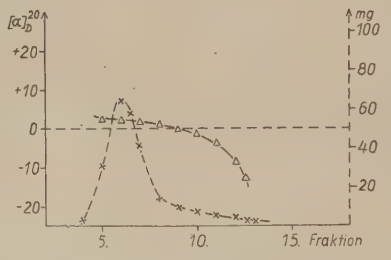


Abb. 18d. Chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an Poly-D-phenylalanin. Verhältnis Substrat: Träger=1:50; Säulenlänge: 170 mm; Durchmesser: 14 mm; 0,288 g DL-Histidin in 3,5 ml H_2O; Entwickler: H_2O; Fraktionsgröße: 2,5 ml

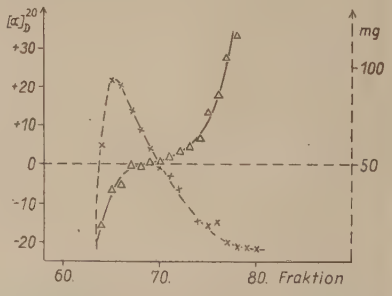


Abb. 18e. Chromatographische Aktivierung von DL-Histidin an einer Stärkesäule. Verhältnis Substrat: Träger = 1:500; Säulenlänge: 1000 mm; Durchmesser: 24 mm; 0,800 g DL-Histidin in 10 ml H_2O; Entwickler: H_2O; Fraktionsgröße: 3,5 ml

Zur Spaltung racemischer Verbindungen an hochmolekularen Stoffen sei hingewiesen auf die Untersuchungen von *C. W. Porter* und *H. K. Ihrig* (106) (Spaltung racemischer Azofarbstoffe an Wolle), von *W. R. Brode* und *R. Adams* (107) (Wolle, Naturseide); *H. Martin* u. *W. Kuhn* (108) (Mandelsäure an Wolle); *W. Bradley* u. *G. C. Easty* (109) (Mandelsäure an Wolle und Kasein); *M. Kotake* (110) (papierchromatographische Spaltung von DL-Aminosäuren und Derivaten); *C. E. Dalgliesh* (111) (papierchromatographische Spaltung von Aminosäuren und Derivaten; 3-Punkts-Regel); *R. Weichert* (112) (Spaltung des DL-Histidins); *H. Krebs* u. Mitarb. (113) (Spaltung von Organokobalt-Salzen an Stärke, Wolle, Zellulose und Zuckern; Mandelsäure und Ammoniumsalze von Acylaminosäuren). Zur Frage der Racematspaltung über Einschlußverbindungen sei hingewiesen auf die Arbeiten von *A. Windaus* (114) (Digitonin), von *H. Sobotka* und Mitarb. (115) (Desoxycholsäure, Aktivierung bis zu 12%); *F. Cramer* (116) (Cyclodextrin, Aktivierung bis zu 14%); *W. Schlenk* (117) (Harnstoff, Aktivierung bis zu 96%).

VI. Gaseinschlußsysteme

Für die Funktion der Redoxasen ist die Frage nach Reaktions-Ort und Reaktions-Mechanismus des *Elektronenakzeptors* von entscheidender Bedeutung: Der Elektronenübergang im Enzymkomplex der Atmungskette oder von der Oxydase zum Sauerstoff kann nur unter Vermittlung der Peptidketten der beteiligten Enzyme erfolgen. Die von *H. Theorell* (118) kürzlich vorgeschlagene

Raumstruktur für das Cytochrom c – die durch räumliche Abdeckung eine unmittelbare Reaktion des Sauerstoffs mit dem Zentralatom verhindert und anschaulich die Tatsache der Nichtautoxydierbarkeit dieses Enzyms erklärt – setzt eine Elektronenleitung über die Peptidkette voraus. Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchung unserer Cytochrom-Modelle [Vergleich der katalytischen Wirkung von prosthetischer Gruppe und Fermentmodell auf die irreversible $O_2(H_2O_2)$-Stufe] lassen sich nur mit elektronenfortleitenden Eigenschaften der Polypeptidkette in Einklang bringen (119).

Wir haben zunächst die Frage nach einem speziellen *Reaktionsort* des Sauerstoffs dadurch zu klären versucht, daß wir die Frage nach der Existenz und Stabilität (Gleichgewichtslage) von Gaseinschlußsystemen auf radiometrische Weise (120) in Bearbeitung nahmen, Untersuchungen mit ^{14}C-Acetylen bzw. ^{14}CO, Gasen, die angesichts der physiologischen Wirksamkeit als Enzymgifte der Atmungskette und des Blutfarbstoffes [CO (121)] bzw. als Narkosegas (122) (Acetylen) Interesse beanspruchten auch im Hinblick auf die Frage, welche Substrate mit der prosthetischen Gruppe und welche mit Einschlußbezirken der Polypeptidkette reagieren, sowie im Hinblick auf unser Ziel, die gewonnenen Erkenntnisse zum Aufbau von Katalysatoren für chemische Reaktionen dieser Stoffe zu verwenden.

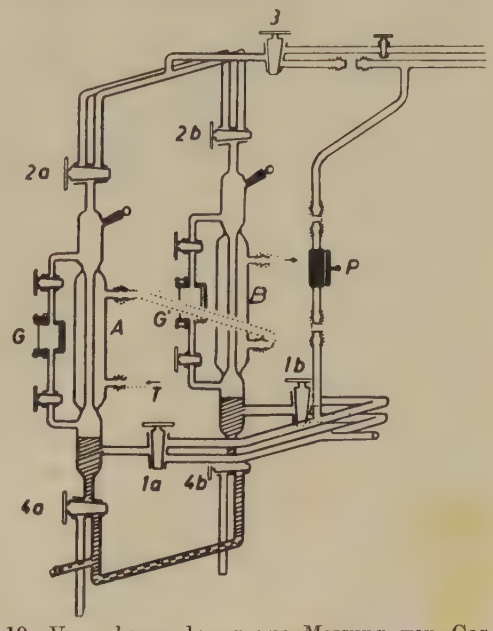


Abb. 19. Versuchsanordnung zur Messung von Gaseinschluß-Systemen sowie von Komplexbildungs-Reaktionen mit radioaktiv markierten Gasen: Impulsvergleich von Meßlösung A und Vergleichslösung B. (G, G' = Glimmerfenster, P = Umlaufpumpe, T = Thermostatanschluß)

Tabelle 9

Meßlösung	F[1]) $= \frac{k.\,J_m}{J_v}$	CO-Komplexe: Löslichkeit CO: n_{CO}[2]) mmol/l	CO-Komplexe: Löslichkeitserhöhung n'_{CO}[3]) mmol/l	CO-Komplexe: Verwendete Fe-Menge n_H[4]) mmol/l	CO-Komplexe: Mol CO/1 Mol Fe $Q = \frac{n'_{CO}}{n_H}$	Einschluß-Systeme F[1]): CO	Einschluß-Systeme F[1]): HC ≡ CH
Vergleichslösung I[5])	0,979	0,991	—	—	—		
Hämin in Vergleichslösung I	1,200	1,213	0,222	0,113	1,97		
Mesohämin in Vergleichslösung I	1,955	2,003	1,012	0,504	2,01		
Vergleichslösung II[6])	1,061	1,076	—	—	—		
Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) in Vergleichslösung II	1,471	1,491	0,416	0,429	0,97		
α-Dextrin in H_2O						1,01	1,21

[1]) Proportionalitätskonstante $F = \frac{\text{Apparaturkonstante } (k) \times \text{Impulszahl pro min d. Meßlösung } (J_m)}{\text{Impulszahl pro min der Vergleichslösung } (J_v)}$.

[2]) CO-Löslichkeit (n_{CO})

$$= \frac{\text{Bunsen'scher Absorptionskoeffizient } (\alpha) \cdot 10^3}{p_0 \cdot V_0} \cdot [p(\text{Barometerstand}) - p_w(\text{Wasserdampfpartialdruck})]$$

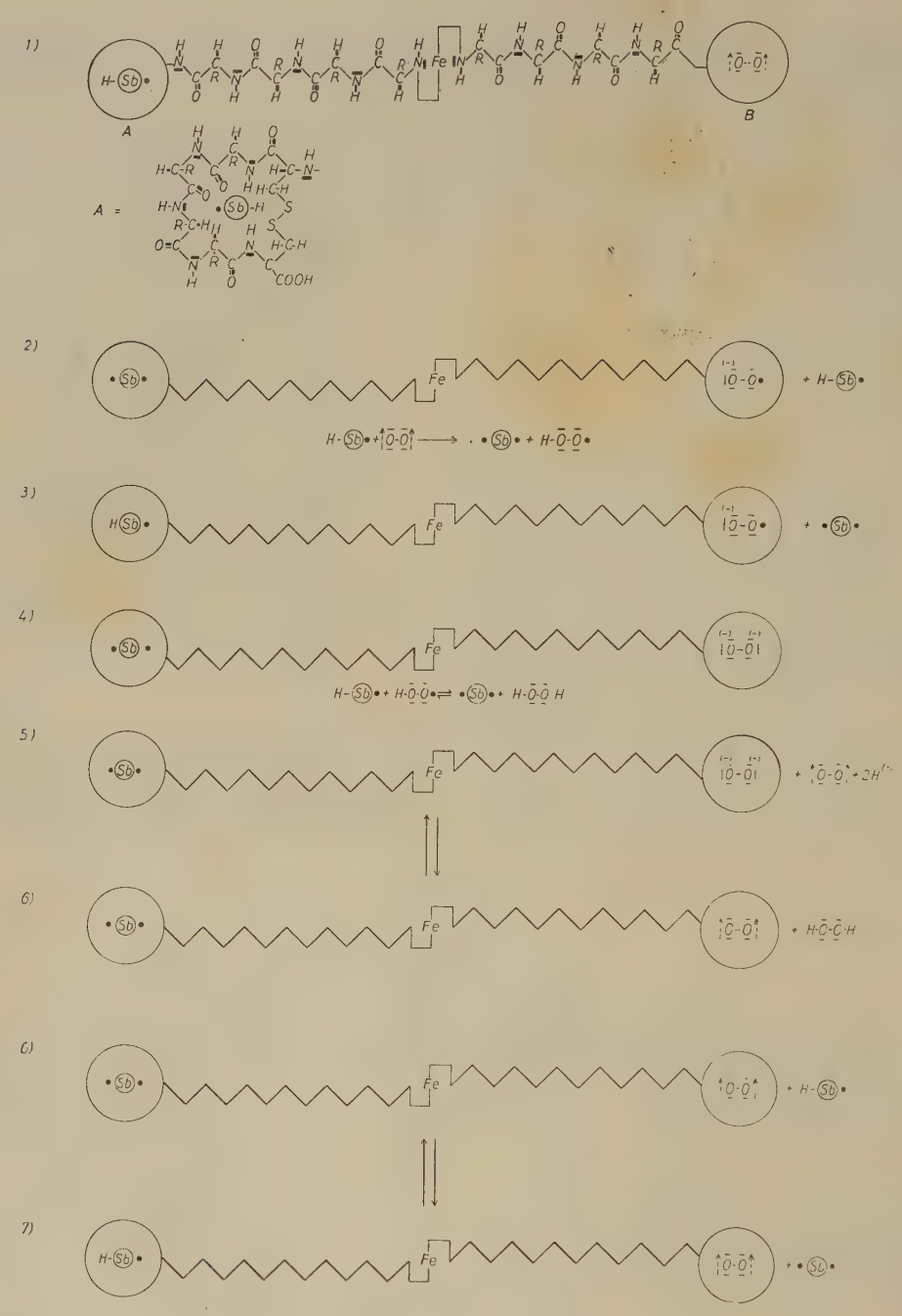
$$= 1{,}3613 \cdot 10^{-6}\,(p - p_w)\ \text{mol/l}.$$

[3]) n'_{CO} Löslichkeitserhöhung durch CO-Komplexbildung.

[4]) n_H: Konzentration an Hämin-Eisen mmol/l.

[5]) Vergleichslösung I: 17,0 ml $n/10$ NaOH + 0,5 ml Hydrazinhydrat gegen Wasser.

[6]) Vergleichslösung II: 15,0 ml Pyridin-Boratpuffer p_H 9,45 (1:1) + 2,5 ml 1% Na-Dithionitlösung gegen Wasser



Schema 5. Vgl. Text

Die von uns verwendete radiometrische Methode (Abb. 19) schließt sich an das von uns allgemein verwendete Verfahren der Löslichkeitserhöhung (123) an, sie beruht auf *Impulsvergleich* (G, G_1) der gleichzeitig in einer Meß- und Vergleichslösung umlaufenden, mit Acetylen^{14}C, ^{14}CO, $^{14}CO_2$ usw. markierten Gase oder Gasgemische bis zur Gleichgewichtseinstellung.

Tab. 9 unterrichtet über die Meßergebnisse. Der Quotient (F) der Impulszahlen aus Meß- und Vergleichslösung unter Berücksichtigung der Apparaturkonstanten (k) stellt die durch Komplex- oder Einschlußsystembildung verursachte Löslichkeitserhöhung dar ($F > 1$). Der Quotient $\frac{n'_{CO}}{n_H}$ stellt die pro Mol Fe komplexgebundene Menge CO

dar. Man findet ihn aus der CO-Löslichkeit der Vergleichslösung (n_{CO}) und der durch den Komplexbildner hervorgerufenen Löslichkeitserhöhung n'_{CO}. Es ist ersichtlich, daß in Übereinstimmung mit dem manometrischen Befund von *O. Warburg* und *E. Negelein* (124) 1 Mol Häm-Eisen 2 Mol ^{14}CO bindet. Das Fermentmodell bindet in pyridinischer Lösung [(Mesohäm · 2 Py)-poly-DL-phenylalaninglutaminsäure 1 Mol] ^{14}CO [(Mesohäm · ^{14}CO · Py)-poly-DL-phenylalaninglutaminsäure].

Wie man ebenfalls Tab. 9 entnimmt, liefert das Kohlenoxyd kein Einschlußsystem, dagegen liefert α-Dextrin mit Acetylen eine Einschlußverbindung 1:1 ($p_K = 0{,}64$). Sie ist demnach sehr viel weniger stabil als die von Farbstoffen (Einschlußsystem des α-Dextrins mit Methylorange, p_K 3,95 (125), mit Buttergelb, p_K 4,0 (126), mit Tetrachlorsalicil, p_K 3,9 (126).

Wir haben zahlreiche Einschlußsystembildner (β-Dextrin, Stärke, Polyvinylalkohol, Rinderserumalbumin, synthetische Polypeptide vom Lysin- und Glutaminsäure-Typ, Desoxycholsäure) auf die Bildung von Einschlußsystemen mit Kohlenmonoxyd und Acetylen mit negativem Ergebnis untersucht ($F \sim 1$). Es kann als gesichert gelten, daß das Kohlenoxyd mit der prosthetischen Gruppe, jedoch nicht mit Einschlußbezirken der Polypeptidkette in zwischenmolekulare Wechselbeziehung tritt.

Wir halten es für möglich, daß der (biradikalische) elementare *Sauerstoff* mit Strukturbereichen der Polypeptidkette bzw. des Enzymes in Beziehung zu treten vermag, da zur Umwandlung in H_2O_2 eine Aufnahme von $2e^-$ erforderlich und zu erwarten ist, daß sowohl das Biradikal wie auch das Peroxydradikal auf Grund ihrer polaren Strukturen einschlußbegünstigt sein sollten. Diese Überlegung hat zur Konstruktion eines Aufbauschemas für Fermentmodelle gemäß Schema 5 geführt.

Es sieht zyklische Bereiche (zyklische Disulfid- bzw. Cyclopeptidstruktur) sowohl für das Substrat wie auch für das O_2-Molekül vor und stellt eine Erweiterung der Mesomeriesysteme in Schema 3 dar. Der Substrateinschlußbereich (A in 1, vgl. Schema 5 und Raummodell in Abb. 20) als Elektronendonator mit Substrat- und sterischer Spezifität gibt das Elektron seiner Radikalstufe durch Vermittlung der prosthetischen Gruppe an den Einschlußbereich des elementaren, biradikalischen Sauerstoffs (B) ab (2). Das Substratoxydationsprodukt (Chinonstufe) wird (in 3) gegen das einschlußbegünstigte Substratradikal nach dem Einschlußgleichgewicht ($2 \rightleftarrows 3$) ausgetauscht. Damit wird eine 2. Substratmolekel zur Chinonstufe (in 4) oxydiert und nach einem (1—) analogen Vorgang unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, welches nach einem dem Einschlußgleichgewicht ($5 \rightleftarrows 6$) zugrunde liegenden Vorgang durch den einschlußbegünstigenden biradikalischen Sauerstoff verdrängt wird und dann katalastisch zerfällt. Über ein weiteres Einschlußgleichgewicht ($6 \rightleftarrows 7$) wird die Chinonstufe des Substrats gegen dessen radikalische Stufe ausgetauscht. An das Einschlußgleichgewicht ($6 \rightleftarrows 7$) schließt sich dann erneut der Redoxvorgang gemäß (1) an.

Wir stellen uns demnach die katalytische Oxydation von Substraten durch ein Zusammenspiel von *Redox- und Einschlußgleichgewichten* vor, wobei das mesomere System des Fermentmodells auf der einen Seite über den substratspezifischen Einschlußbereich Elektronen abgibt und sie auf Seiten des O_2-Einschlußbereiches aufnimmt. Die prosthetische Gruppe stabilisiert durch Resonanz die Mesomerie des ganzen Enzymmoleküls oder auch des Enzymkomplexes, wenn an Stelle des Substrat- (A) oder des O_2-(B)-Einschlußsystems entsprechende Einschlußsysteme der Fermentkette treten, von denen das eine als Elektronendonator, das andere als Elektronenakzeptor fungiert. In diese Vorstellung fügt sich zwanglos die Tatsache ein, daß nur in den hochgeordneten Systemen der Enzymkomplexe (127) der Atmungskette ein optimaler Umsatz erzielt wird.

Zusammenfassung zu Teil III

Auf Grund der beobachteten Polarisationswirkungen (Verschiebung der p_K-Werte, der Keto-Enol- und der Nitro-Azinitro-Gleichgewichte) an Hochmolekularen mit definierten Einschlußbezirken vom Cyclodextrin-, Harnstoff- und Peptid-Typus, wird die sterische Spezifität von Fermentmodellen und Adsorbentien mit der Fähigkeit zur Bildung von Ketten-, Ring-, Netz- und Schichtsowie Assoziat-Einschlußsystembildnern geprüft an der Racematspaltung von DL-Aminosäuren und ihren Derivaten mit einschlußbegünstigenden Atomgruppen (z. B. TCA-Aminosäuren). Die aromatischen und heterozyklischen Seitenketten von Aminosäuren stellen einschlußbegünstigende Atomgruppen dar. Aus der Tatsache, daß in der Regel die unnatürliche D-Form stärker gebunden wird als der natürliche Antipode, ergibt sich die Notwendigkeit, die sterische Spezifität der Enzyme durch eine Kooperation von Substrat und Enzymhelix über ihre Seitenketten gemäß Abb. 22 zu klären.

Für die zur Funktion von Redoxasen anzunehmende Elektronenleitung über die Peptidkette war der Nachweis von O_2-Einschlußsystemen erforderlich. Das Problem wurde durch Verwendung von ^{14}CO und ^{14}C-Acetylen in Angriff genommen, von den genannten physiologisch aktiven Gasen liefert das Acetylen Gaseinschluß-

systeme, CO wirkt als Komplexbildner mit Schwermetallen.

Der Nachweis von Gaseinschlußsystemen führte zur Aufstellung eines Funktionsschemas für Redoxasen, welches ein Zusammenspiel von Redox- und Einschlußgleichgewichten vorsieht.

Schrifttum zu Teil III

(Vgl. S. 9 u. 27)

97) *Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann* u. *H. Gnichtel*, Angew. Chemie **66**, 123 (1954); *W. Broser* u. *W. Lautsch*, Z. Naturforschg. **8**b, 511 (1953); *W. Broser*, ebenda **8**b, 722 (1953); *W. Lautsch* u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954); *W. Lautsch, W. Bandel* u. *W. Broser*, Z. Naturforschg. **11**b, 282 (1956).

98) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. Abb. 15a).

99) Wie 98) (vgl. Abb. 15c).

100) Wie 98) (vgl. Abb. 16).

101) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 33 (1957); *W. Lautsch* u. *R. Wiechert*, Kolloid-Z. **153**, 103 (1957).

102) Wie 98) (vgl. Abb. 11 u. 14, S. 96/7).

103) Wie 98) (vgl. Abb. 21, S. 103).

104) *Lautsch, W.* u. *D. Heinicke*, Kolloid-Z. **154**, 1 (1957).

105) *Freudenberg, K., E. Plankenhorn* u. *H. J. Knauber*, Liebigs Ann. Chem. **588**, 1 (1945).

106) *Porter, C. W.* und *H. K. Ihrig*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1990 (1923).

107) *Brode, W. R.* u. *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 923 (1941).

108) *Martin, H.* u. *W. Kuhn*, Z. Elektrochem. **47**, 216 (1941).

109) *Bradley, W.* u. *G. C. Easty*, J. chem. Soc. (London) **1951**, 499.

110) *Kotake, M.* u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **73**, 2973 (1951).

111) *Dalgliesh, C. E.*, J. chem. Soc. (London) **1952**, 3940.

112) *Weichert, R.*, Acta chem. scand. **9**, 547 (1955).

113) *Krebs, H.* u. *R. Rasch*, Z. anorg. Chem. **276**, 236 (1954); Chem. Ber. **89**, 1875 (1956).

114) *Windaus, A.*, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **126**, 308 (1923).

115) *Sobotka, H.* u. *A. Goldberg*, Biochem. J. **26**, 905 (1932).

116) *Cramer, F.*, Angew. Chem. **64**, 136 (1952).

117) *Schlenk, W.*, Angew. Chem. **64**, 593 (1952); Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

118) *Ehrenberg, A.* u. *H. Theorell*, Acta chem. scand. **9**, 1193 (1955).

119) *Lautsch, W., H. Gnichtel, I. Gnichtel* u. *E. Höfling*, Kolloid-Z. **141**, 132 (1955).

120) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Österr. Chemiker Ztg. **58**, 33 (1957); *W. Lautsch, H. Rauhut, W. Grimm* u. *W. Broser*, Z. Naturforschg. **12**b, 307 (1957).

121) *Warburg, O.*, Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Berlin 1946).

122) *Eichholtz, F.*, Lehrbuch der Pharmakologie, S. 167, sowie Fußnote 121 (Berlin 1947).

123) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (vgl. insbes. Abb. 15c, S. 98), sowie *W. Lautsch, W. Bandel* u. *W. Broser*, Z. Naturforschg. **11**b, 282 (1956).

124) *Warburg, O.* u. *E. Negelein*, Biochem. Z. **200**, 414 (1928).

125) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Angew. Chem. **66**, 123 (1954) (vgl. Tab. 1).

126) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) siehe S. 97; sowie *W. Lautsch, W. Bandel* u. *W. Broser*, Z. Naturforschg. **11**b, 282 (1956).

127) *Chance, B.* u. *G. R. Williams*, The Respiratory Chain and Oxidative Phosphorylation: in Adv. Enzymol. **17**, 65 (New York 1956).

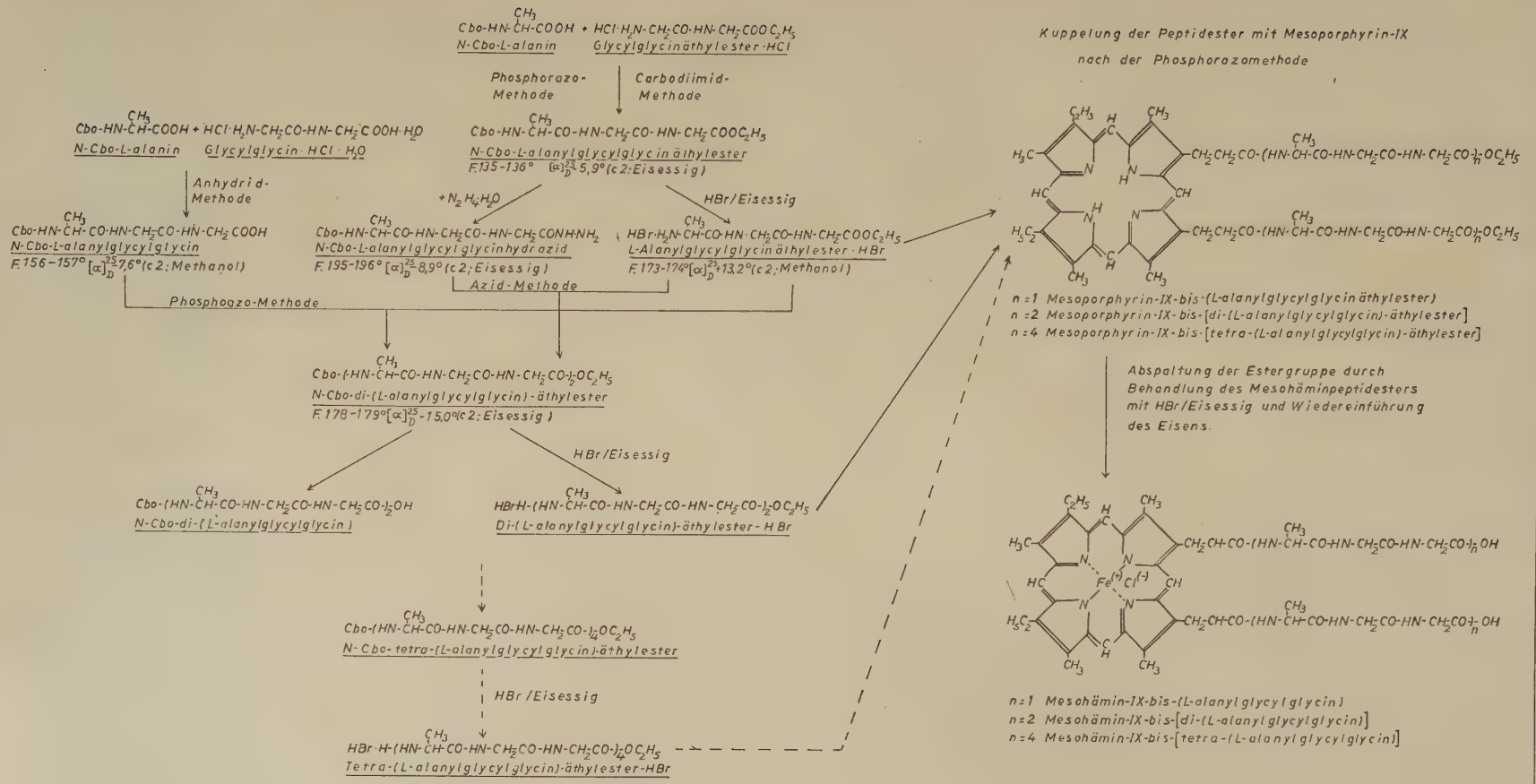
Teil IV:

Synthesen von Fermentmodellen und von zyklischen Peptid-Disulfiden als Einschlußbezirke

Von W. Lautsch, B. Wiemer, P. Zschenderlein †, H. J. Kraege, W. Bandel, D. Günther, G. Schulz und H. Gnichtel

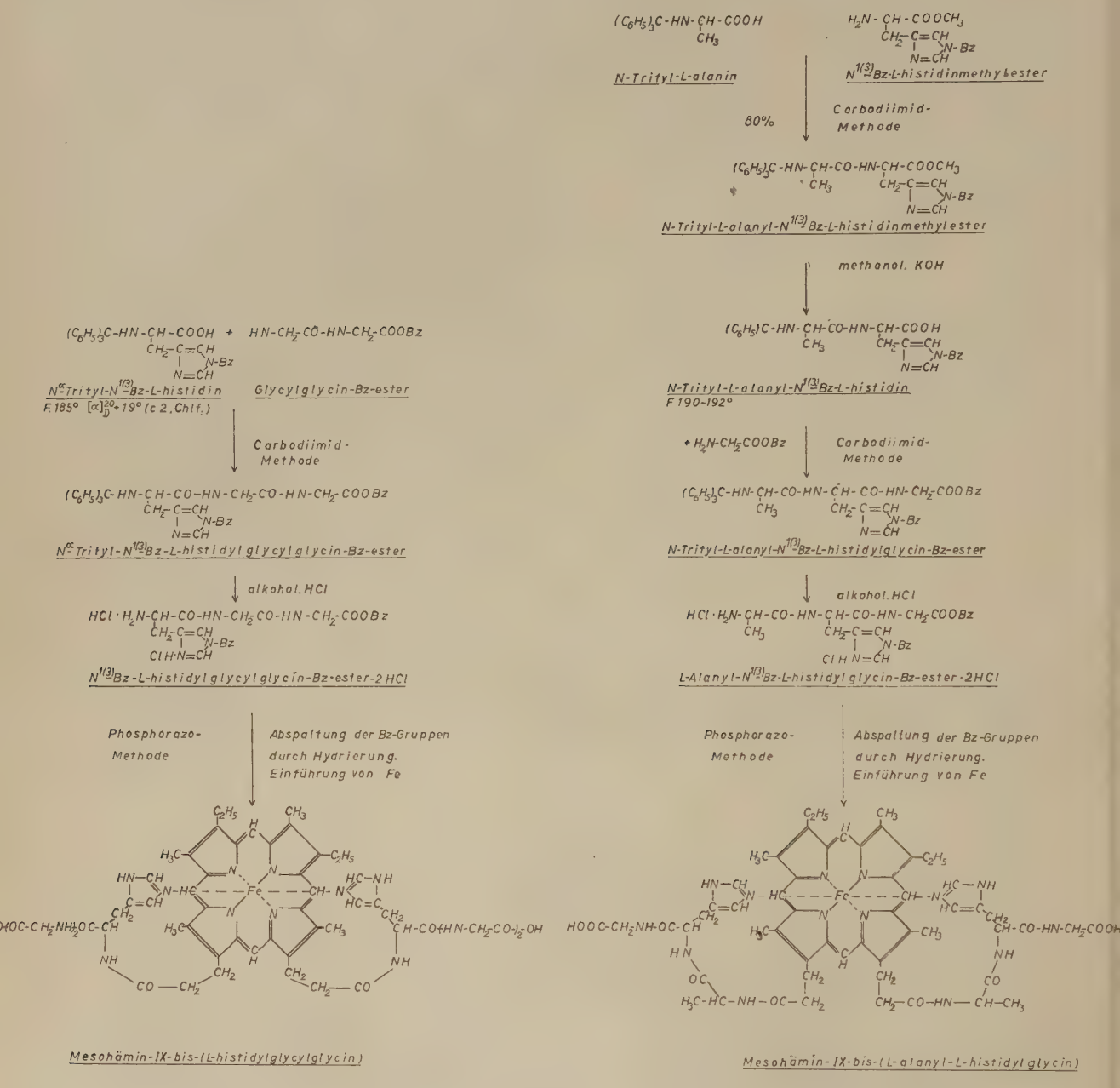
Unseren Synthesen liegen die in den Schemata 3 und 5 wiedergegebenen Aufbauschemen für Fermentmodelle zugrunde.

1. Lineare Oxydase-Modelle *ohne* Fe-benachbarte Komplexbildner (mit *B. Wiemer*) Schema 6.
2. Lineare Oxydasemodelle mit elektronenfortleitenden, komplexbildenden Histidin-Resten (mit *P. Zschenderlein* und *B. Wiemer*) Schema 7a–c.
3. Vorstufen zur Synthese von Modellen mit zyklischen Bereichen:
   a) Zyklische Disulfide des L-Cysteinyltetra- bis -hexaglycyl-L-cysteins (mit *H.-J. Kraege*) Schema 8.
   b) Zyklische Disulfide des L-Cysteinyltetra- bis- hexa-L-alanyl-L-cysteins (mit *W. Bandel*) Schema 9.
   c) Zyklische Disulfide des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins (mit *D. Günther*) Schema 10.
   d) Zyklische Disulfide des L-Cysteinyldiglycyl-DL- und L-lysyldiglycyl-DL- und L-lysyl-L-cysteins (mit *G. Schulz*) Schema 11.
4. Cytochrom-Modelle und Synthesen im Bereich der prosthetischen Gruppe vom Cytochrom c (mit *H. Gnichtel*) Schema 12.



Lineare Oxydase-Modelle ohne Fe-benachbarte Komplexbildner.

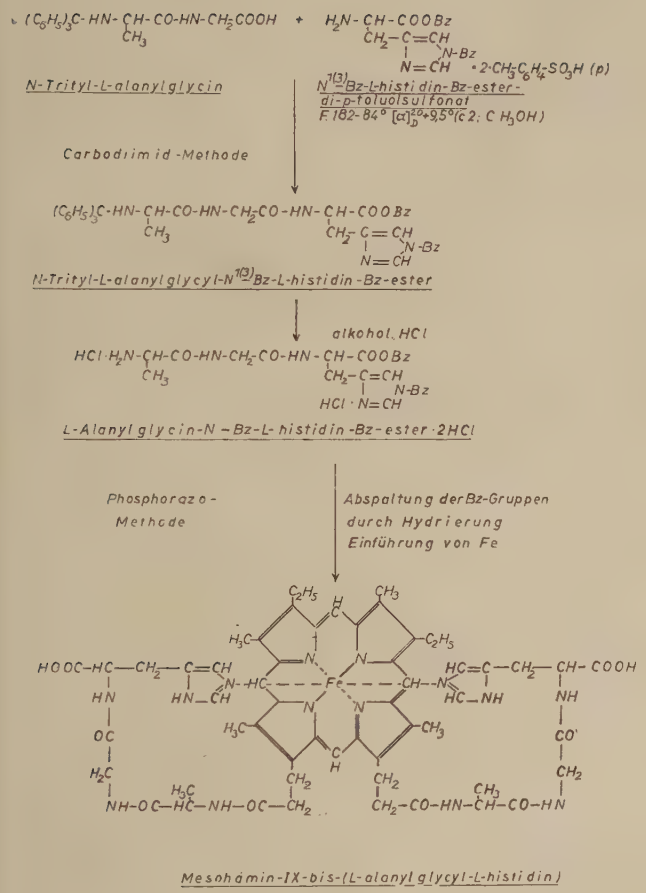
Schema 6. Vgl. Text



Lineare Oxydasemodelle mit elektronenfortleitenden, komplexbildenden Histidin-Re

Schema 7. Vgl. Text

Zu 1. Als lineare Oxydase-Modelle ohne Fe-benachbarten komplexbildenden Aminosäure-Rest wurden die Synthesen des Mesoporphyrin-IX-bis-mono-, di- und tetra (L-alanylglycylglycinäthylesters (Schema 6, n= 1,2 und 4) durchgeführt. Die zur Kondensation mit dem Mesoporphyrin-IX erforderlichen Tri-, Hexa- und Dodekapeptide vom Typ des L-Alanylglycylglycins wurden nach der Phosphorazo-Methode von *St. Goldschmidt* (128), nach dem Carbodiimid-Verfahren von *J. C. Sheehan* (129), sowie nach der Azidmethode erhalten, die Kondensation der erwähnten Peptidester mit dem Mesoporphyrin-IX erfolgte nach der Phosphorazo-Methode.



Schema 7. (Fortsetzung)

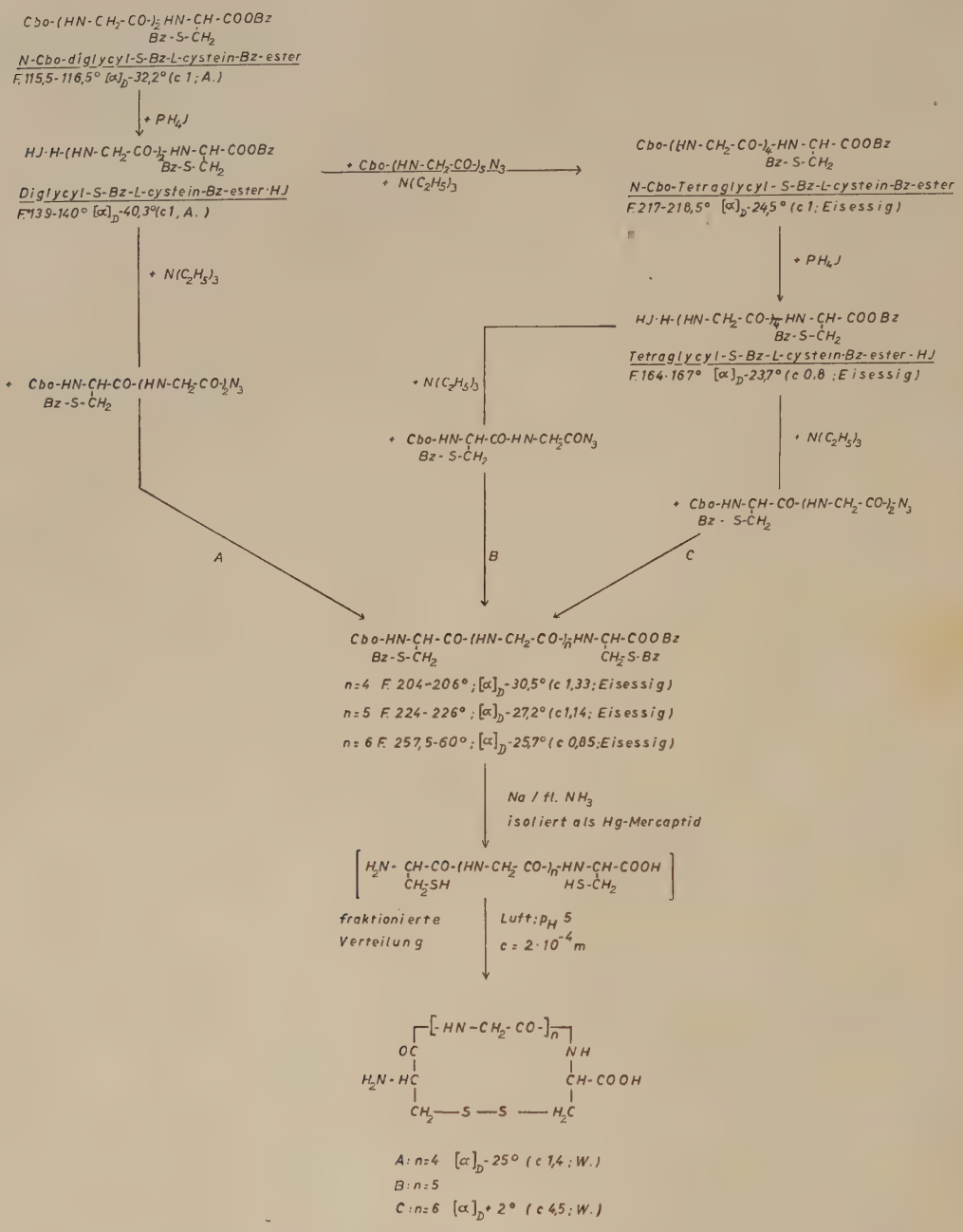
Zu 2. Zwecks Studium der elektronenfortleitenden Eigenschaften einer mit dem Zentralatom durch Komplexbindung in Beziehung stehenden Peptidkette synthetisierten wir einige Mesohämin-bis-(histidin-diaminosäuren) mit dem Eisen-benachbarten, sowie mittel- und endständigen Histidin-Rest (Schemata 7a—c).

Als N-endständige Schutzgruppe erwies sich in allen Fällen der Trityl-Rest (130) als geeignet. Er ließ sich selektiv mit äthanolischer HCl von den $N_{1(3)}$-Benzyl-L-histidinpeptidestern abspalten, damit war die Voraussetzung zur Synthese der Mesoporphyrin-Peptide nach der Phosphorazo-Methode gegeben. Die Histidindiaminosäuren wurden nach der Carbodiimid-Methode durch Anwendung des Histidins als N_{α}-Trityl-$N_{1(3)}$-benzyl-Verbindung, als $N_{1(3)}$-Benzyl-benzyl-ester, sowie als $N_{1(3)}$-Benzyl-methylester erhalten. Durch die Komplexbildung mit dem Zentralatom sollen 13–19gliedrige Ringsysteme unterschiedlicher Stabilität gebildet werden, mit der Ermittlung der Komplexbildungskonstanten sind wir z. Zt. beschäftigt. Auch die Frage, ob diese Ringsysteme als Einschlußsystembildner fungieren können, wird z. Zt. geprüft, da anzunehmen ist, daß den durch Nebenvalenzen gebildeten Ringstrukturen in natürlichen Enzymen Bedeutung zukommt. Im Hinblick auf die elektronenfortleitenden Eigenschaften derartiger Modelle vergleiche man Formelbilder 7a–c mit Schema 3.

Zu 3. Vorstufen zur Synthese von Modellen mit zyklischen Bereichen.

a) Kürzlich haben wir über die Synthesen der zyklischen Disulfide des L-Cysteinyl-tetraglycyl-L-cysteins (131), des Cysteinyl-penta- und -hexaglycylcysteins (132) berichtet. In Schema 8 sind – ohne Erwähnung der Zwischenstufen – die Synthesen der drei genannten zyklischen Disulfide vom Glycintyp zusammengefaßt, sie wurden durchgeführt nach der *Curtius-Bergmann*-Methode (133), die selektive Abspaltung der Carbobenzoxygruppe erfolgte nach *C. R. Harrington* und *T. H. Mead* (134), die Abspaltung aller Schutzgruppen nach *du Vigneaud* (135). Die durch Luftoxydation erhaltenen zyklischen Disulfide ($p_H \sim 6$, $c = 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l) wurden der *Craig*schen Verteilung (136) in Sekundärbutanol/Alkohol/Wasser unterworfen.

Die durch Verteilungschromatographie vorgereinigten zyklischen Disulfide (vgl. Abb. 8) erwiesen sich ringpapierchromatographisch [30 cm, S&S 2043b, Methyläthylketon (60)/

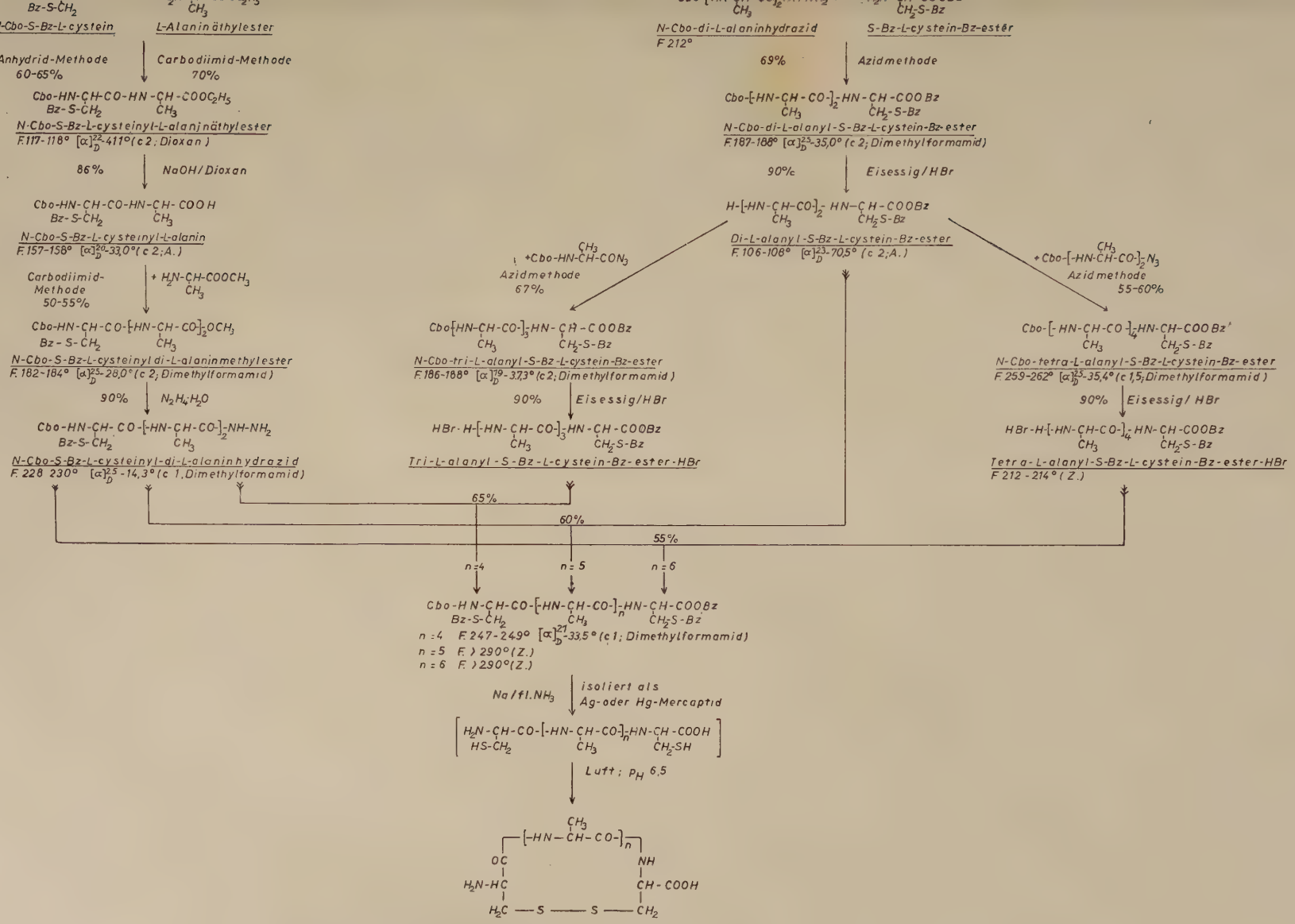


Synthesen der cyclischen Disulfide der L-Cysteinyl-tetra-, penta- und hexa-glycyl-L-cysteine.

Schema 8. Vgl. Text

Pyridin (25)/Wasser (15)] als einheitlich (Ninhydrin, Nitroprussid-Na/NaCN). Nur bei sehr starken Konzentrationen (> 5%) war eine geringfügige Verunreinigung (etwa 1%) erkennbar. Diese ließ sich im präparativen Verfahren durch Anwendung von zwischen Glasplatten aufgeschichteten Papierlagen (10 Stück, S & S 2043b) unter Anwendung von etwa je 50 mg Disulfid abtrennen (Lösungsmittel Methyläthylketon/Aethanol/Wasser).

	Anzahl d. Schritte	Maximum bei	G bei 500 Schritten
zykl. Hexapeptid	953	195	~ 0,29
zykl. Heptapeptid	479	145	~ 0,43
zykl. Oktapeptid	764	220	~ 0,45



Schema 9. Vgl. Text

Die zyklischen Disulfide des L-Cysteinyl-*tetra*glycyl-L-cysteins: $C_{14}H_{22}O_7N_6S_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ ($[\alpha]_D$ — 25 ± 1,5 (*c* 1,4; Wasser); R_f (linear) 0,18 (Methyläthylketon/Aethanol/Wasser)) $M_{ber.}$ 450,4, $M_{gef.}$ (137) 400); des L-Cysteinyl*hexa*glycyl-L-cysteins: $C_{18}H_{28}O_9N_8S_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ ($[\alpha]_D$ + 2°, (*c* 4,5; Wasser); R_f (linear) 0,24 (Methyläthylketon/Aethanol/Wasser)) $M_{ber.}$ 564,6, $M_{gef.}$ (137) etwa 490) stellen weiße, glitzernde Pulver dar, welche sich leicht in Wasser lösen, schwer bis unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, hygroskopisch und empfindlich gegen Erhitzen sind.

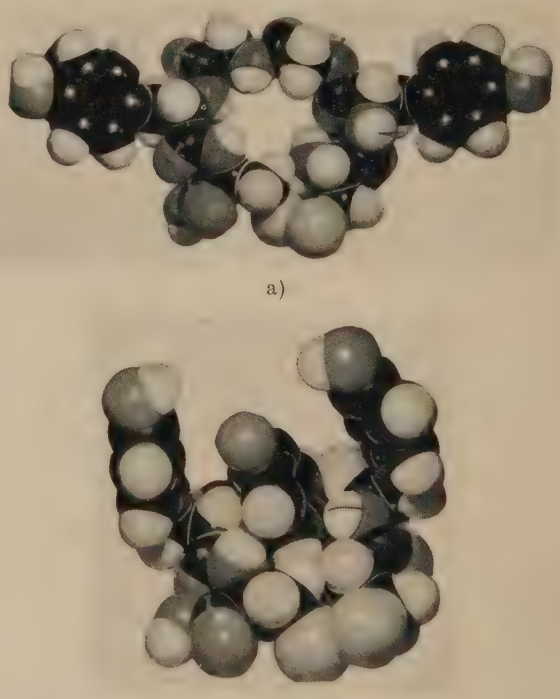
Zu 3b. Die zyklischen Disulfide des L-Cysteinyltetra-bis hexa-L-alanylcysteins wurden z. T. nach der Azid-Methode, z. T. nach der Carbodiimid-Methode bzw. nach dem Anhydrid-Verfahren nach *Boissonnas* durchgeführt (Schema 9).

Durch Kondensation des N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-alanyl-L-alaninazids mit dem Di-(L-alanyl-S-benzyl-L-cysteinbenzylester) wurde das Hexapeptid, mit dem Tri-L-alanyl-S-benzyl-L-cysteinbenzylester das Heptapeptid und durch Kondensation mit dem Tetra-L-alanyl-S-benzyl-L-cystein-benzylester das Oktapeptid erhalten. Nach Abspaltung aller Schutzgruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Zyklisierung durch Oxydation mit Luft nach *du Vigneaud* (138) wurden die 20–26-gliedrigen zyklischen Disulfide erhalten, sie wurden zum Zwecke des Studiums diastereomerer, *sterisch spezifischer* Einschlußsysteme sowie im Hinblick auf den *hyperkonjugierenden* Effekt der Methylgruppen in den Alanineinheiten synthetisiert.

Zu 3c. Das zyklische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins wurde nach der Azid-Methode wie auch nach dem Carbodiimid-Verfahren hergestellt. Da die Synthese durchweg mit freiem phenolischem Hydroxyl in der Tyrosingruppe durchgeführt wurde, erwies es sich als notwendig, die Zwischenprodukte des N-Cbo-S-benzyl-L-cysteinyl-L-tyrosyl-diglycin-hydrazids sowie des Glycyl-L-tyrosyl-S-benzyl-L-cysteinbenzylesters auf voneinander unabhängigen Wegen herzustellen (Schema 10).

Das durch Kondensation der beiden letztgenannten Peptide erhältliche Hexapeptid ließ sich nach Abspaltung aller Schutzgruppen mit Natrium in flüssigem Ammoniak als Silbermerkaptid isolieren. Durch Behandlung mit H_2S wurde das Silbermerkaptid zerlegt und anschließend mit Luft in das zyklische Disulfid übergeführt, welches sich als papierchromatographisch einheitlich erwies (R_f = 0,66; Lösungsmittel n-Butanol: H_2O; Eisessig = 50:35:15). Das Raummodell dieses Tyrosindisulfids zeigt Abb. 20a.

Im Modell ist der stabilisierende Einfluß der Tyrosinreste erkennbar. Papierchromatographisch konnten wir zeigen, daß die Verbindung mit Chinon (und homologen Chinonen) eine Einschlußverbindung (R_f = 0,87, n-Butanol:Wasser:Eisessig = 5:3,5:1,5) liefert (Abb. 20b), nach *G. Briegleb* (139) ist die durch Dispersionskräfte ausgelöste Wechselwirkung bei Parallellagerung der Kernebenen am größten. Der Vergleich der Spektren des durch Zusammengeben der Komponenten im äquimolekularen Verhältnis im kristallisierten Zustand erhältlichen Chinonadduktes (I in Abb. 21) und des Chinhydrons (II) läßt diese Wechselbeziehung in Erscheinung treten. Das Chinon ist im Peptiddisulfid-Einschluß stabilisiert.

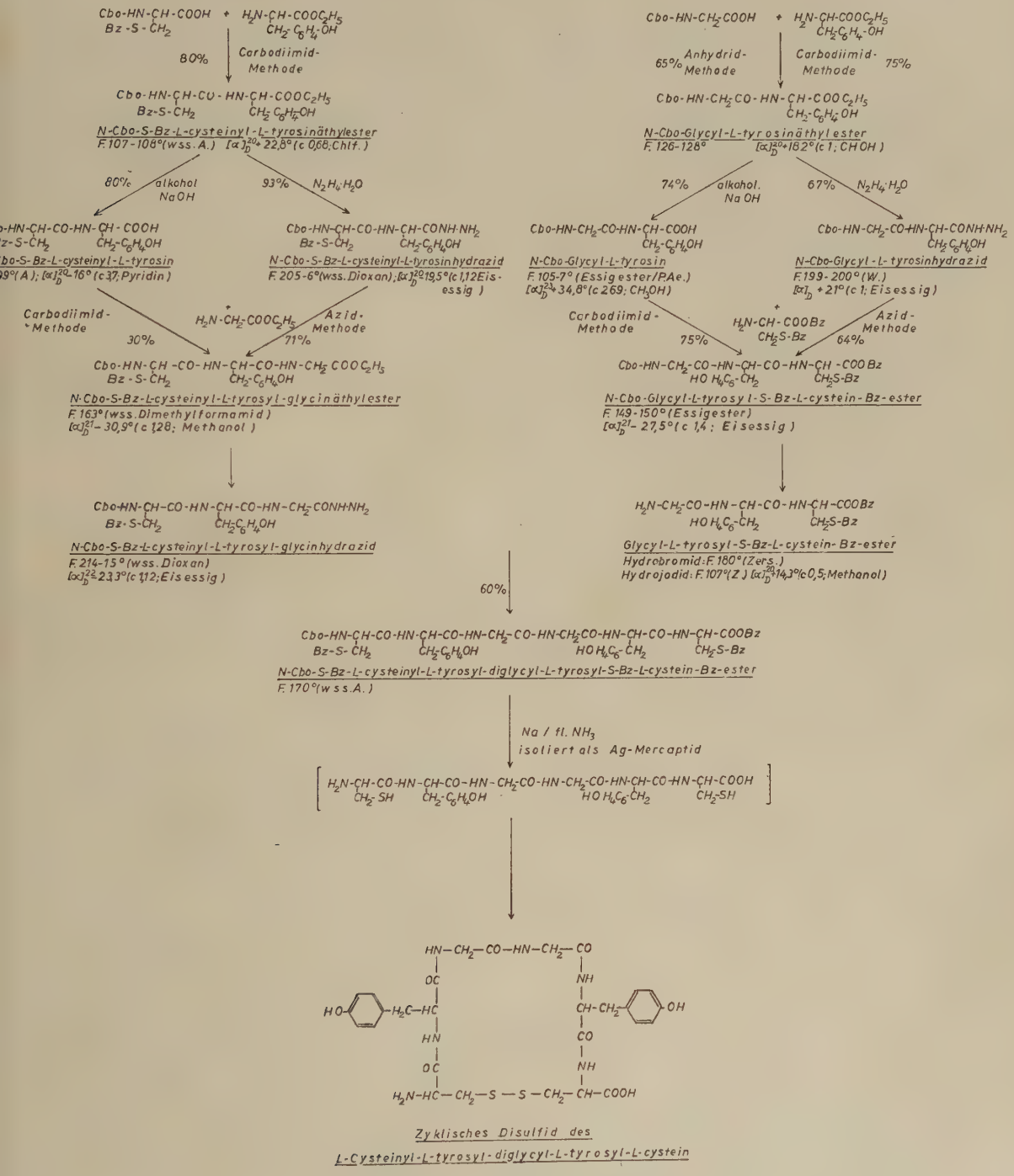


a)

b)

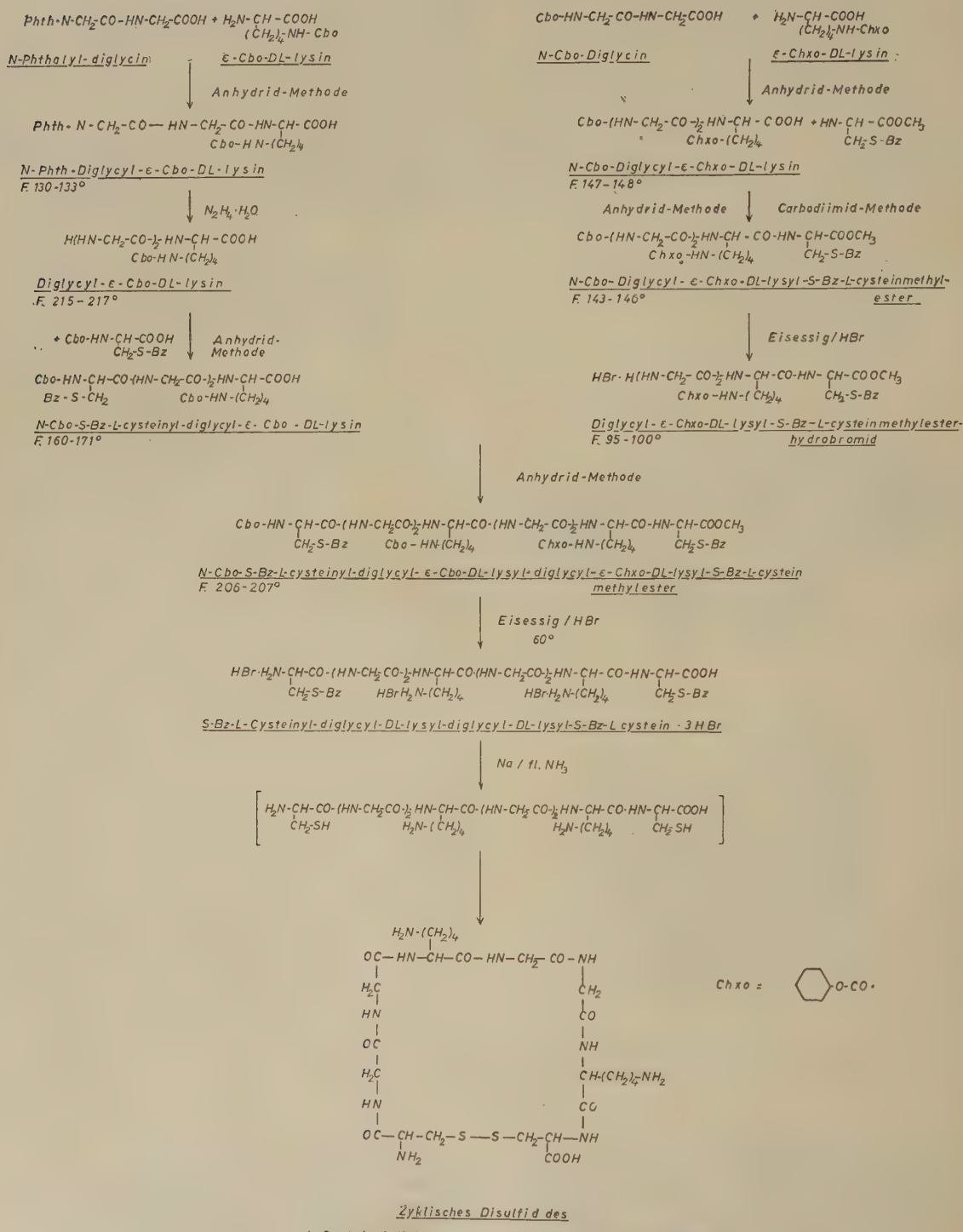
Abb. 20. Zyklisches Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins und dessen Chinon-Addukt

Unseres Erachtens kommt diesem Adduktypus einerseits wegen der biologischen Wirkung der Chinone als Hemmstoffe von Fermenten [Carboxylase, *R. Kuhn* (140)], sowie wegen ihrer bakteriostatischen (141), spermiziden (142), krebserzeugenden (96) und zytostatischen (143) Eigenschaften Bedeu-



Schema 10. Vgl. Text

tung zu, andererseits beansprucht der Befund Interesse im Hinblick auf den Wirkungsmechanismus der Hormone vom Disulfid-Typus (Oxytocin, Vasopressin). Vielleicht sind die Chinon-Addukte auch für die Photolyse des Wassers von Belang, hat doch *O. Warburg* (121) gezeigt, daß eine Granulasuspension in Argonatmosphäre in Gegenwart von Chinonen bei Belichtung nahezu die berechnete Menge O_2 entwickelt; *M. Calvin* hat zyklische Disulfide und ihre photochemische Umwandlung in Biradikale zur Hellperiode der Assimilation in Beziehung gebracht.



Zyklisches Disulfid des
L-Cysteinyl-diglycyl-DL-lysyl-diglycyl-DL-lysyl-L-cystein

Schema 11. Vgl. Text

Zu 3d. Der Synthese des zyklischen Disulfids des L-Cysteinyldiglycyl-DL- und L-lysyldiglycyl-DL- und L-lysyl-L-cysteins lag als weitergestecktes Ziel die Synthese eines Hämineinschlußsystems (Typ Abb. 5b) zugrunde, in welchem die beiden Histidin-Reste mit dem Zentralatom des Hämins komplexbildend wirken und die beiden Lysingruppen

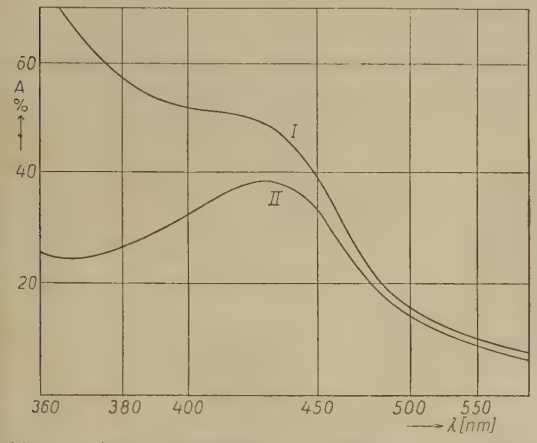


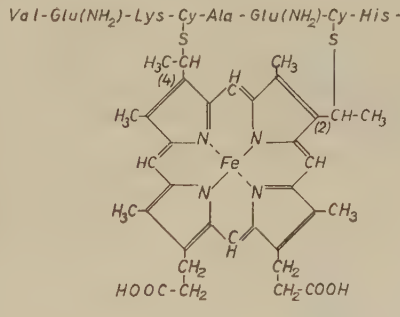
Abb. 21. Absorptionsspektren in Wasser von: I: Chinon-Addukt des zyklischen Disulfids des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cystein; c = 0,01 m; Molverhältnis 1:1. II: Chinhydron; c = 0,01 m

durch Salzbildung mit den beiden Propionsäure-Resten des Farbstoffs die Einschlußverbindung stabilisieren. Wir haben zunächst die Synthese des genannten Lysinpeptids durchgeführt. Dafür war die Verwendung voneinander unabhängig abspaltbarer Schutzgruppen erforderlich, wir benutzten die Phthalyl-, die Carbobenzoxy- und die Cyclohexyloxycarbonyl-Gruppe. Zur Abdeckung der α-Aminogruppe des Lysins wurde die Carbobenzoxygruppe, für die ε-Aminogruppe der Cyclohexyloxycarbonyl-Rest verwendet. Auf diese Weise war eine *selektive* Eliminierung der Carbobenzoxygruppe in α-Stellung mit HBr-Eisessig möglich. (Vgl. in Schema 11 die Synthese des Diglycyl-ε-cyclohexyloxycarbonyl-DL-und L-lysyl-S-benzyl-L-cysteinmethylesters.) Durch Kondensation des zuletzt erwähnten Tetrapeptidesters mit dem N-Carbobenzoxy-S-benzyl-L-cysteinyl-diglycyl-ε-carbobenzoxy-DL- und L-lysins nach der Anhydrid-Methode wurde das Oktapeptid erhalten, welches nach Abspaltung aller Schutzgruppen durch Luftoxydation sich in das 26-gliedrige zyklische Disulfid umwandeln ließ.

Zu 4. Die Untersuchungen von *H. Tuppy* (144) über die Sequenz im Bereich der prosthetischen Gruppe des Cytochroms *c* haben zu der in Schema 12 wiedergegebenen Ringstruktur geführt.

Wir haben zwecks Erforschung der Bedeutung der Ringstruktur, der elektronenfortleitenden Eigenschaften der Peptidkette beim Zusammenspiel mit der Cytochromoxydase, sowie im Hinblick auf die fehlende Autoxydierbarkeit dieses Enzyms mit Synthesen im Bereich der Wirkungsgruppe begonnen und das Mesoporphyrin-IX- beiderseits über die Cysteingruppen mit Di- und Tripeptiden verknüpft (Schema 13).

Dies erfolgte teils durch Umsetzung des erstmals von *K. Zeile* (145) hergestellten 2,4-α.α′-Dicysteinylmesoporphyrins bzw. dessen Tetramethylesters mit den Carbobenzoxyaminosäuren wie auch durch Umsetzung des 2,4-α.α′-Dibrommesoporphyrins mit den in Schema 13 erwähnten Cystein-di- und tripeptiden. Die so gewonnenen Porphyrinpeptide der Cytochrom-Reihe wurden durch Gegenstromverteilung in n-Butanol/0,01 HCl gereinigt. Für das bisher nur schwierig, mit sehr schwankenden Ausbeuten zugängliche Dicysteinylmesoporphyrin wurde durch die Umsetzung des Dibrommesoporphyrins mit Cystein in Dioxan bei 100° ein mit etwa 60%iger Ausbeute verlaufender Syntheseweg gefunden, die Verbindung wurde durch



Sequenz der Aminosäuren im Cytochrom c
nach H. Tuppy, G. Bodo und S. Paléus.

Schema 12. Vgl. Text

Gegenstromverteilung rein dargestellt, dabei ergaben sich Andeutungen für das Auftreten diastereomerer Formen, denn die Verbindung muß angesichts des von *Paul* (146) als optisch-aktiv gefundenen Hämatoporphyrins bei der Ag-Spaltung von Cytochrom c bzw. dessen Abbauprodukten in 16 stereoisomeren Formen existieren.

Die Untersuchungen werden mit dem Ziel einer Synthese des 22gliedrigen, dem Mesoporphyrin angegliederten Ringsystems fortgeführt.

Ausblick

Noch vor wenigen Jahren schien der Aufbau definierter Strukturen, d. h. von organischen Gebilden vom Polypeptid-Typus mit festgelegter Sequenz der Aminosäure-Einheiten und definiertem räumlichem Bau, ein für den organischen Chemiker unlösbares Problem zu sein.

Folgende Befunde liegen den jetzt in Angriff genommenen Fermentmodellen vom Typ der Ketten-Einschlußsysteme, in welchen eine *Substrat-Helix über die Seitenketten* mit der *Enzymmodell-α-Helix* kooperiert, zugrunde:

1. Die Beobachtung an zyklischen Disulfiden vom Tyrosin-Typ über die auf Grund der räumlichen Anordnung ihrer Tyrosin-Reste erfolgende Adduktbildung aromatischer Chinone in Lösung.

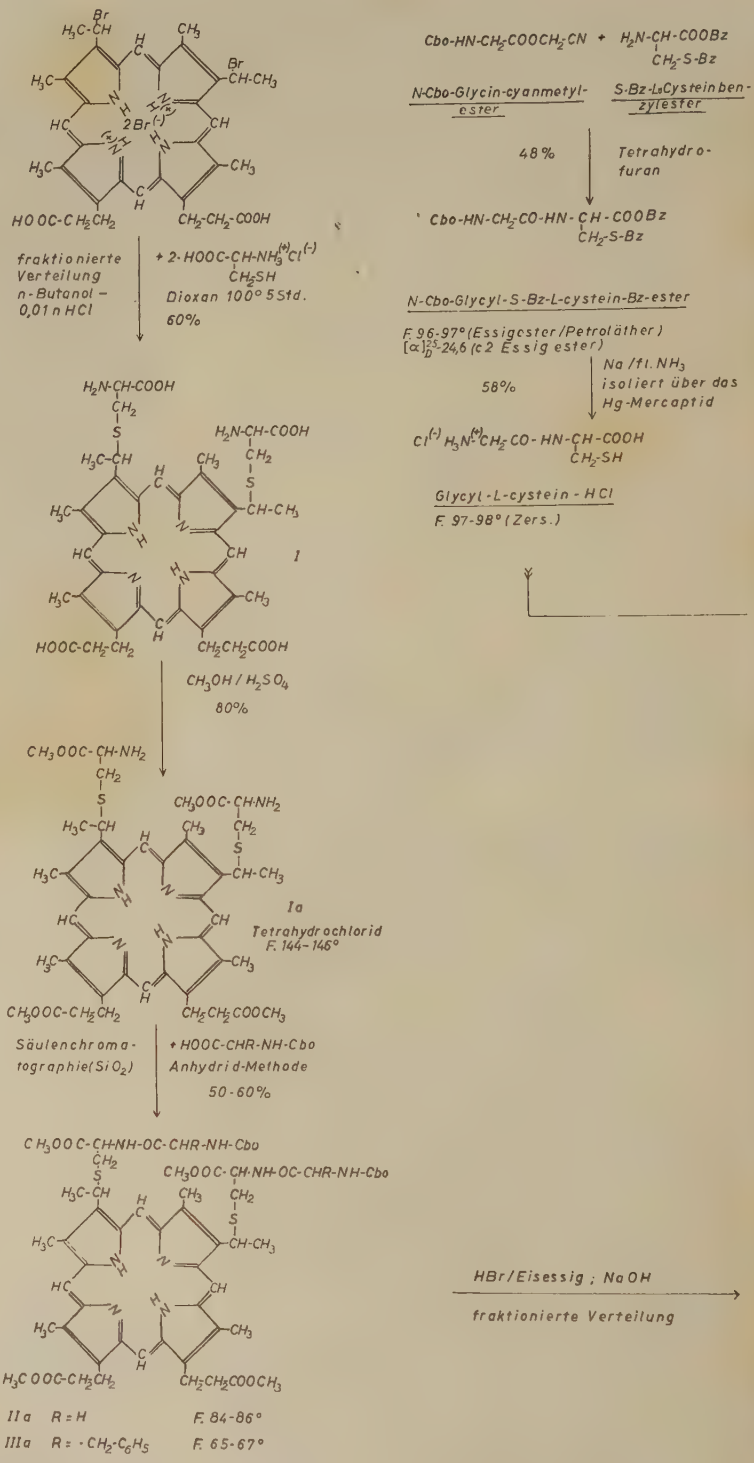
2. Die Reversibilität der $\alpha \rightleftarrows \beta$-Umwandlung von Polypeptiden in Lösung und die Bedeutung des Wassers bei der Einstellung der Konfigurationsgleichgewichte (*P. Doty*, loc. cit.).

3. Die Existenz von 3 Typen hochmolekularer Einschlußsysteme und die bei Einschlußvorgängen zu beobachtenden Polarisationseffekte.

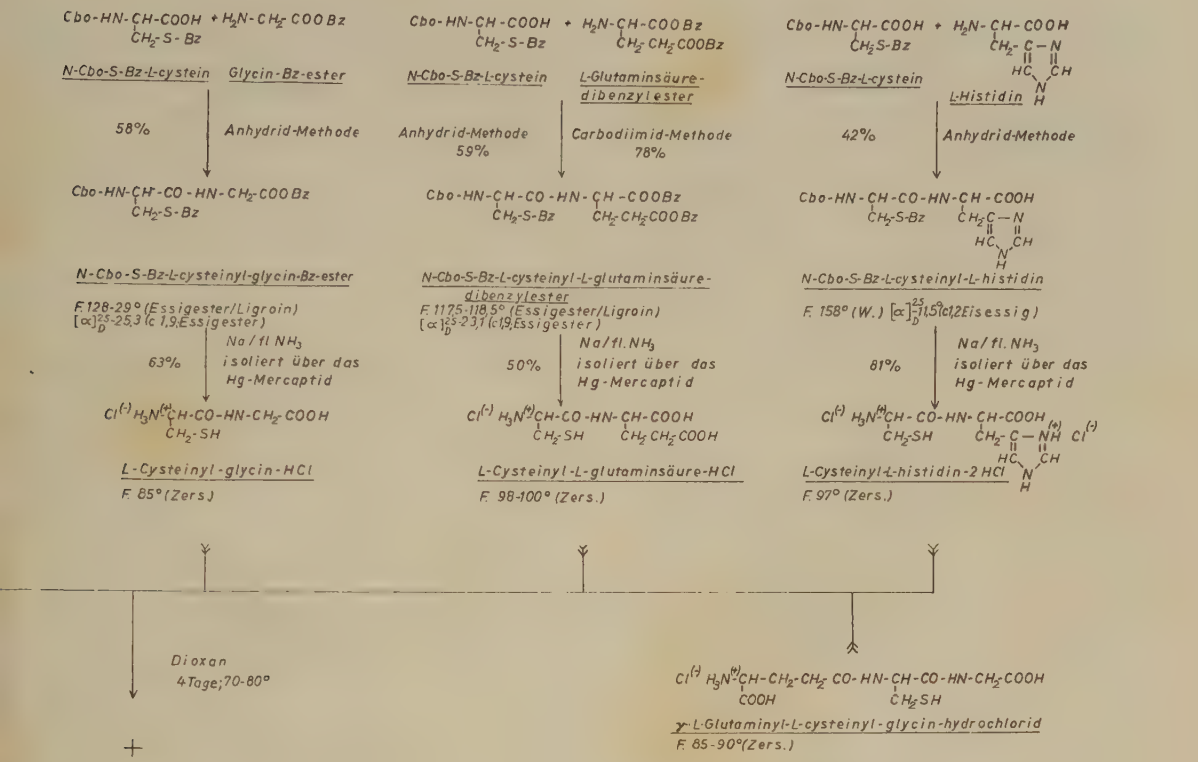
4. Die energiefortleitenden und energieübertragenden Eigenschaften der Peptidkette, sowie deren Fähigkeit, mechanische Energie durch Wärmeentzug aus der Umgebung gerichtet zu übertragen und diese für chemische Zwecke nutzbar zu machen.

5. Radikal- und tripletstabilisierende Eigenschaften der Peptidkette.

6. Die Bedeutung einschlußbegünstigender Atom-



Schema 13. Vgl. Text



	R_1	R_2	Substanz	G n-Butanol 0,01 n HCl
I	H	OH	2,4,α,α'-Bis-[S-(L-cystein)]-mesoporphyrin-IX	0,093
II	H_2N-CH_2-CO-	OH	2,4,α,α'-Bis-[S-(glycyl-L-cystein)]-mesoporphyrin-IX	0,136
III	H_2N-CH-CO-CH_2-C_6H_5	OH	2,4,α,α'-Bis-[S-(L-phenylalanyl-L-cystein)]-mesoporphyrin-IX	
IV	H	-HN-CH_2-COOH	2,4,α,α'-Bis-[S-(L-cysteinyl-glycin)]-mesoporphyrin-IX	
V	H	-HN-CH-COOH CH_2-CH_2-COOH	2,4,α,α'-Bis-[S-(L-cysteinyl-L-glutaminsäure)]-mesoporphyrin-IX	0,075
VI	H	-HN-CH-COOH CH_2-C-N HC CH N H	2,4,α,α'-Bis-[S-(L-cysteinyl-L-histidin)]-mesoporphyrin-IX	
VII	H_2N-CH-$(CH_2)_2$CO- COOH	-HN-CH_2-COOH	2,4,α,α'-Bis-[S-(γ-L-glutaminyl-L-cysteinyl-glycin)]-mesoporphyrin-IX	0,098

Synthesen von Peptidderivaten des „Cytoporphyrin c" (I)

Schema 13. (Fortsetzung)

gruppen, insbesondere der Seitenketten von Aminosäuren für die Addukt- und Zwischenstoff-Bildung.

7. Die bevorzugte Adduktbildung von aus natürlichen (L)-Aminosäuren aufgebauten Polypeptiden, sowie anderen natürlichen Einschlußsystembildnern wie Stärke und aus dieser hervorgegangenen Cyclodextrinen bzw. Polydextrinen mit den *unnatürlichen* D-Formen der Aminosäuren führt zu dem Schluß, daß zyklische Substrat-Einschlußsysteme zur Erklärung der sterischen Spezifität der Enzyme nicht ausreichen.

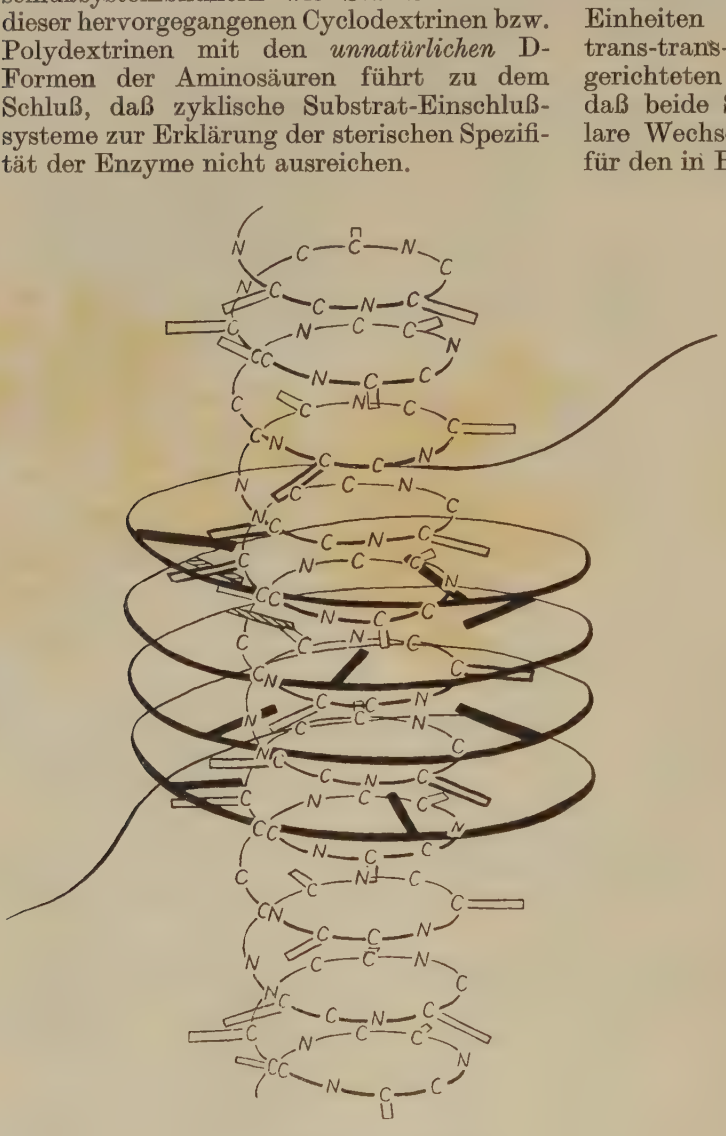


Abb. 22. Vgl. Text

Aus Abb. 22 entnimmt man, in welcher Weise die Seitenketten der Enzym-α-Helix mit den nach innen gerichteten, ihnen zugewandten Seitenketten der Substrat-Helix kooperieren, d. h. miteinander in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen treten. *Pauling* und *Corey* (147) haben bereits Strukturen mit nach innen gerichteten Seitenketten für zyklische Tetra- bis Heptapeptide diskutiert und gefunden, daß z. B. für das zyklische Tetrapeptid eine Struktur mit nach innen gerichteten Seitenketten (Abb. 3, S. 91 loc. cit.) mit trans-trans-Konfiguration (CR trans zu NH und CR trans zu CO) möglich ist. Abb. 22 zeigt, daß man in der Tat der Enzymmodell-α-Helix eine aus 20–25 Aminosäure-Einheiten bestehende Substrat-Helix mit trans-trans-Konfiguration und nach innen gerichteten Seitenketten so überlagern kann, daß beide Seitenketten in zwischenmolekulare Wechselbeziehungen treten. Die damit für den in Betracht kommenden Bereich sich ergebende Spezifität ist augenfällig, sie ist auch sterisch eindeutig, im Modell erkennt man, daß bereits die konfigurative Umstellung einer Einheit in der Enzym- oder Substrat-Helix die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen der Seitenketten in Frage stellt. Vielleicht läßt sich auf diese Weise auch zum Mechanismus der Pepsin- oder Chymotrypsin-Wirkung beitragen, Enzymen, die Peptidbindungen in Nachbarschaft von Phenylalanin- oder Tyrosin-Einheiten spalten.

Mit dem Aufbau derartiger *Katalyse-Bereiche* mit aus dem Raummodell sich ergebenden Sequenzen und ihrer anschließenden Strukturierung durch $\beta \rightleftarrows \alpha$-Umwandlung sind wir z. Zt. beschäftigt. Man darf annehmen, daß durch die zwischenmolekularen Wechselbeziehungen der Seitenketten beider Helices die Substrat-Helix kurzzeitig durch die *Zwischenstoffbildung* stabilisiert wird, für sich allein ist sie es vermutlich nicht, denn nur die α-Helix ist stabil, bereits die π- und γ-Helix mit 4,4 bzw. 5,1 Einheiten pro Windung sind bildungsbenachteiligt [*J. Donohue* (148)].

Die obige Modellvorstellung führt zwangsläufig zu einer Schwingungskopplung von Enzym-Helix und Substrat-(Helix) über die π-Komplex-Einschlußbereiche, sie sollte eine gegenseitige Übertragung von Schwingungsenergie wie bei gekoppelten Pendeln zulassen und damit für das Aktivierungsproblem von Bedeutung sein. *W. Kossel* (149) hat kürzlich die Entfernungsabhängigkeit der Kopplung

und die Bedeutung der Resonanz im biologischen Geschehen unterstrichen.

Wir danken dem „Fonds der Chemischen Industrie" für finanzielle Beihilfe. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung einer Ultrazentrifuge, sowie dem Kurator und dem Kuratorium der Freien Universität Berlin für das Infrarot-Gerät.

Zusammenfassung zu Teil IV

Im vierten Teil der Arbeit werden Teilsynthesen von Fermentmodellen beschrieben, welchen als Aufbauschema die den Schemata 3–5 beschriebenen Strukturen zugrunde liegen (lineare Oxydase-Modelle mit und ohne Fe-benachbarte Komplexbildner, Vorstufen zur Synthese von Modellen mit zyklischen Bereichen). Es werden die Synthesen des Cyclo-L-Cysteinyl-tetra-bis-hexaglycyl-L-cysteins, des Cyclo-L-cysteinyl-tetra-bis-hexa-L-alanyl-L-cysteins, des Cyclo-L-cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins und des Cyclo-L-cysteinyl-diglycyl-DL- und (L)-lysyl-diglycyl-DL-(L)-lysyl-L-cysteins besprochen.

Das zyklische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins liefert wohl kristallisierende Einschlußverbindungen mit o- und p-Chinonen: das Raummodell dieses zyklischen Disulfids läßt erkennen, daß das Chinon-Molekül zwischen den parallelstehenden Kernebenen der beiden Tyrosin-Reste eingelagert wird.

Diesem Addukt-Typus kommt wegen der biologischen Wirkungen der Chinone als Hemmstoffe von Fermenten bei dem Wirkungsmechanismus der Hormone vom Disulfid-Typus sowie im Hinblick auf die Sequenz von aromatischen und heterozyklischen Aminosäuren in Fermenten usw. besondere Bedeutung zu:

In der α-Helix *Paulings* liegen diese Seitenketten in 1,4- und 1,5-Stellung in einer solchen räumlichen Anordnung, daß sie bei Parallellagerung ihrer Kernebenen zur Einlagerung von ebenen Gastmolekeln oder von entsprechenden Seitenketten von Substraten bzw. Substrat-Helices befähigt sind. Dies erklärt zwanglos die sterische Spezifität von Enzymen, insbesondere die bevorzugte Adduktbildung bei gleichem sterischen Aufbau von Enzym und Substrat.

Schrifttum zu Teil IV

(Vgl. S. 9, 27 u. 36)

128) *Goldschmidt, S.*, Angew. Chem. **62**, 538 (1950); *S. Goldschmidt* u. *H. Lautenschlager*, Liebigs Ann. Chem. **580**, 68 (1953); *O. Süs*, Liebigs Ann. Chem. **572**, 96 (1951).

129) *Sheehan, J. C.* u. *G. P. Hess*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1067 (1955); *J. C. Sheehan* u. *J. J. Hlavka*, J. org. Chemistry **21**, 439 (1956).

130) *Helferich, B., L. Moog* u. *A. Jünger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 883 (1925); *A. Hillmann-Elies, G. Hillmann* u. *H. Jatzkewitz*, Z. Naturforschg. **8b**, 445 (1953); *G. Amiard, H. Heymès* u. *L. Velluz*, Bull. soc. chim. France 191 (1955); *L. Zervas* u. *D. M. Theodoropoulos*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1359 (1956).

131) Vorgetragen von *W. Lautsch* vor der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ortsgruppe Münster, am 4. 7. 1955, vgl. *W. Lautsch* u. Mitarb. in Kolloid-Z. **144**, 82 (1955) (Syntheseweg S. 101) (eingegangen am 21. 7. 1955, erschienen November 1955); *W. Lautsch* u. *H.-J. Kraege*, Chem. Ber. **89**, 737 (1956). Über die zyklischen Disulfide mit $n = 1 - 4$ hat *H. N. Rydon* vor dem Peptid-Symposium der Chem. Society am 31. 3. 1955 vorgetragen, Notiz darüber in Nature (London) v. 25. 6. 1955; vgl. insbes. *K. C. Cooper, H. N. Rydon, J. A. Schofield, G. S. Heaton*, J. Chem. Soc. (London) **1956**, 3148 (eingegangen 8. 2. 1956, erschienen August 1956). *R. Wade, M. Winitz* u. *J. P. Greenstein*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 373 (1956).

132) *Lautsch, W.* u. Mitarb., Österr. Chemiker Ztg., **58**, 33 (1957).

133) *Bergmann, M.* u. *L. Zervas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).

134) *Harrington, C. R.* u. *T. H. Mead*, Biochem. J. **29**, 1602 (1935).

135) *Sifferd, R. H.* u. *V. du Vigneaud*, J. Biol. Chem. **108**, 753 (1935).

136) Apparat nach *H. Brockmann* u. *F. A. v. Metzsch* (vollautomatisch 200 Stufen), hergestellt von H. Kuhn, Göttingen, *F. A. v. Metzsch*, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 66 (1953).

137) *Barger, G.*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 (1904).

138) *du Vigneaud, V.*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4880 (1953).

139) *Briegleb, G.*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, S. 50 (Stuttgart 1937).

140) *Kuhn, R.* u. *H. Beinert*, Chem. Ber. **80**, 101 (1947).

141) *Hilpert, S.*, Biochem. Z. **166**, 71 (1925); *W. K. Anslow* u. *H. Raistrick*, Biochem. J. **32**, 687 (1938); *A. E. Oxford*, Chem. Industr. **61**, 189 (1942).

142) *Gulland, J. M.*, Biochem. J. **26**, 32 (1932); *H. A. Lardy* u. *P. H. Phillips*, J. Biol. Chem. **148**, 333, 343 (1943).

143) *Petersen, F., W. Gauss* u. *E. Urbschat*, Angew. Chem. **67**, 217 (1955).

144) *Tuppy, H.* u. *G. Bodo*, Mh. Chem. **85**, 807, 1024, 1182 (1954).

145) *Zeile, K.* u. *H. Meyer*, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **262**, 178 (1939/40).

146) *Paul, K. G.*, Acta chem. scand. **5**, 389 (1951).

147) *Pauling, L.* u. *R. B. Corey*, Proc. nat. Acad. Sci. USA **38**, 91 (1952).

148) *Donohue, J.*, Proc. nat. Acad. Sci. USA **39**, 470 (1953).

149) *Kossel, W.*, Individuation in der belebten Welt in: Vergleichende biochemische Fragen, 6. Colloqu. d. Ges. f. Physiol. Chemie, S. 25 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).

From the Department of Colloid Science and Cavendish Laboratory, Cambridge (England) and Clarkson College, Potsdam, N. Y. (U.S.A.)

An Electron Microscope and X-Ray Examination of the Influence of Dodecylpyridinium Iodide on the Formation of Silver Iodide Sols

By R. W. Horne, E. Matijević), R. H. Ottewill and J. W. Weymouth*

With 11 figures in 19 details and 5 tables

(Received July 28, 1958)

Introduction

The coagulation effects of surface active agents upon lyophobic sols have received, so far, only little attention even though the coagulating capacity of these substances is very high. Recently, however, investigations of the coagulation of silver halide sols (1) and various metallic hydroxides (2) by surface active agents have been reported.

In the study of coagulation two approaches are usually adopted, either the action of the coagulating agent on the formed sol is studied (3), or the influence of the coagulating agent on the sol formation process is examined. The latter method has been most extensively used by *Težak* and his co-workers (4); in the case of silver iodide sols the particles formed are usually microcrystals of well defined shape (5) and hence by this method initial crystal growth is studied as well as coagulation. Thus, in the presence of surface active agents, which are known to be strongly adsorbed, the effect of this adsorption on crystal growth must be borne in mind in the interpretation of the results obtained. The competition between the various processes of crystal growth, adsorption of surface active agent, and coagulation, may lead to interesting effects, such as were discovered in a recent examination of the influence of dodecylpyridinium halides on the formation of negative silver halide sols (1). This investigation was carried out using turbidimetric and microelectrophoretic techniques and it was discovered that, in the case of the formation of a negative silver iodide sol in the presence of dodecylpyridinium iodide (DPyI), different coagulation zones appeared when the turbidity of the system, after one minute, was plotted against the log. concentration of DPyI. This effect is illustrated in Fig. 1.

Pronounced coagulation occurs at the maxima, B, D, F, H, slight coagulation at the minimum C, and stable sols were formed at A, E, G, and I. Moreover, it was found by microelectrophoresis that the maxima, generally, corresponded with zero mobility of the particles, whilst at the minima the particles had a high positive mobility. The reversal of the original charge on the sol was attributed to the initial formation of an adsorbed layer with the hydrocarbon chain oriented away from the particles (zero charge), and this was followed by adsorption of a second layer with the positively charged group oriented outwards (1, 6).

On the basis of this simple hypothesis, however, only one coagulation region would be expected whereas several were found indicating that adsorption of the surface agent had a more profound effect on the overall process; for example, the possibility that the different maxima could be attributed to different crystal forms could not be overlooked. Hence a detailed examination has been carried out by electron microscopy of the sols formed at varying DPyI concentrations, and a microelectron diffraction and X-ray examination made of the crystal structures in these systems.

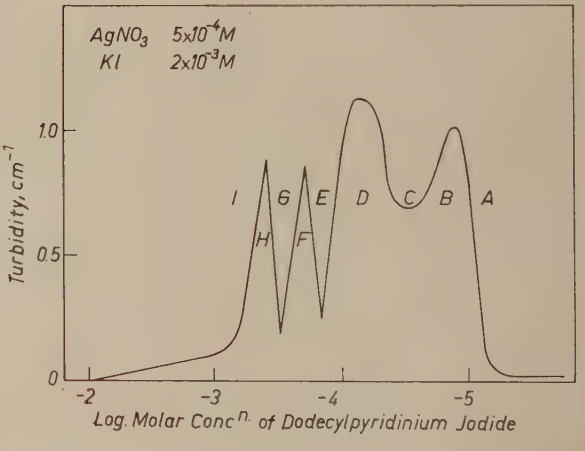


Fig. 1. Curve of turbidity (1 minute after mixing) against log. molar concentration of dodecylpyridinium iodide. Sol concentration 5×10^{-4} M

Experimental

Materials

The silver nitrate and potassium iodide employed were both of Analar grade and were not further purified. Water was twice distilled from Pyrex apparatus and then finally distilled from quartz.

The dodecylpyridinium iodide (DPyI) was a highly purified sample and did not exhibit any minimum on the surface tension versus log concentration curve at the onset of micelle formation (7).

All glassware was thoroughly cleaned and steamed before use.

*) On leave of absence from Faculty of Science, University of Zagreb (Yugoslavia).

Preparation of the Sols

The silver iodide sols were prepared under identical conditions to those previously described (1) maintaining the silver iodide concentration constant at 5×10^{-4} M, and keeping the excess I^- concentration constant. The p_I change produced by adding DPyI was sufficiently small to be neglected.

Ultramicroscope

This was a *Leitz* instrument used in conjunction with slit illumination, a × 20 objective and a × 7 eyepiece.

Electron Microscope

Samples for electron microscopy were removed exactly 60 seconds after mixing. Droplets from a small platinum loop were placed directly onto carbon substrates, mounted on electron microscope supporting grids. The samples were taken one minute after mixing so that conditions should be as identical as possible with those represented in Fig. 1, wherein turbidity values are given one minute after mixing.

The electron microscope employed was a *Siemens* Elmiskop I, which had been shown in earlier work to be capable of resolving silver iodide particles of 10 Å or less (8). Micrographs were usually taken at magnifications of X 20,000 or X 40,000. The instrument was modified for microelectron diffraction as described by *Reicke* (9), so that diffraction patterns could be obtained from selected areas under the same illuminating conditions as used for microscopy. Silver iodide has been found to be quite stable in the electron microscope under carefully controlled beam conditions (5), whereas silver bromide and silver chloride readily decompose.

Particle size distribution analyses were made from photographic enlargements, a minimum of 100 particles being measured in all cases, and more whenever the field was such as to allow a larger count.

X-Ray Techniques

Two methods were used, powder photography and powder diffractometry. The latter was carried out with a *Philips* goniometer, and was the more extensively used method.

Powder Photography

The samples were prepared in the nascent state, settled down, the supernatant liquid decanted, the solid washed with a little water and dried in a vacuum. The powder was placed in glass capillaries, 0.2 mm. inside diameter. The camera was cylindrical with a 3.00 cm. radius.

X-Ray Diffractometry

The sols in surface active agent were settled down directly onto round microscopic cover glasses placed in the bottom of a beaker, the diameter of which was slightly larger than the cover glass. After drying in vacuo, the cover glass was placed in a specially cut depression in a sample holder of a *Philips* diffractometer supplied with a recording device.

Parallel runs were made with freshly coagulated sols and these were settled down onto the cover glass by centrifugation. The latter procedure considerably shortened the time of preparation of samples.

Results

Electron Microscopy

Region A

The detergent concentration in Region A was too low to cause extensive coagulation and rather large individual crystals were obtained (Fig. 2b). Silver iodide sols formed, in the absence of DPyI, using the same concentrations of silver nitrate and potassium iodide revealed large numbers of considerably smaller particles (Fig. 2a). This suggests that the presence, even of a small quantity, of surface active agent influences the nucleation process. Very probably detergent ions are partly adsorbed on primary particles causing a decrease of charge (1) and thus facilitating crystal growth.

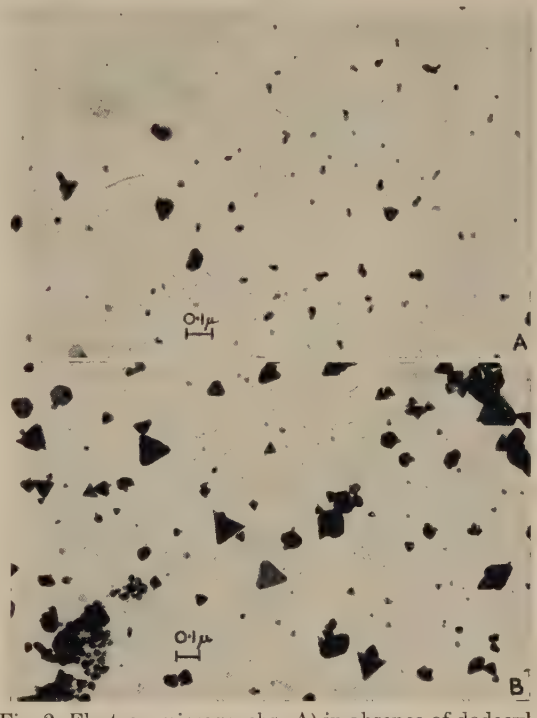


Fig. 2. Electron micrographs: A) in absence of dodecylpyridinium iodide. B) region A, dodecylpyridinium iodide 4×10^{-6} M

Region B

The micrographs (Fig. 3) showed clearly aggregates containing particles in the size range 400–800 Å; the individual particles appeared to be of the hexagonal type, although the shape was not as regular as often found in silver iodide sols (10). Flocculation seemed to have occurred by edge to edge adhesion of the hexagonal plates, leaving channels of regular interval (30–40 Å) between them. The length of the DPyI molecule, as measured from models is 22 Å, which suggests that the adhesive bond is formed by *van der Waals* attraction between the adsorbed hydrocarbon chains as represented schematically in Fig. 4. Moreover,

the fact that flocculation occurs by edge to edge adhesion suggests a preferential adsorption of DPyI onto the $01\bar{1}0$, $10\bar{1}0$, $1\bar{1}00$, $0\bar{1}10$, $\bar{1}010$, and $\bar{1}100$ faces of the hexagonal crystal; microelectron diffraction examination of single hexagonal silver iodide particles have confirmed that the c axis is perpendicular to the electron beam (10). This in turn might imply that preferential adsorption of the potential determining iodide ions occurs on these faces, or the hexagonal edges (11). Hence, adsorption of cationic surface active agent would be more likely in these regions leading to edge to edge flocculation.

Region C

The aggregates were very similar in appearance to those found in region B and contained particles of similar size range,

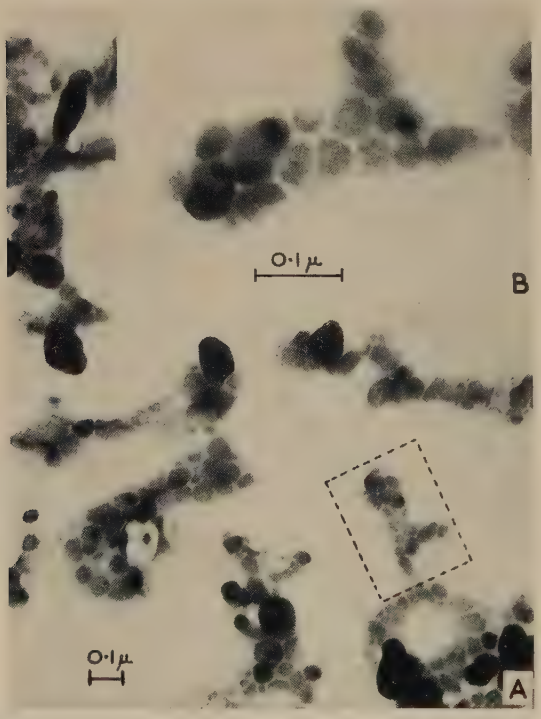


Fig. 3. Electron micrograph of region B, dodecylpyridinium iodide, 1,36 × 10^{-5} M. B) High magnification micrograph of region marked - - - - - -

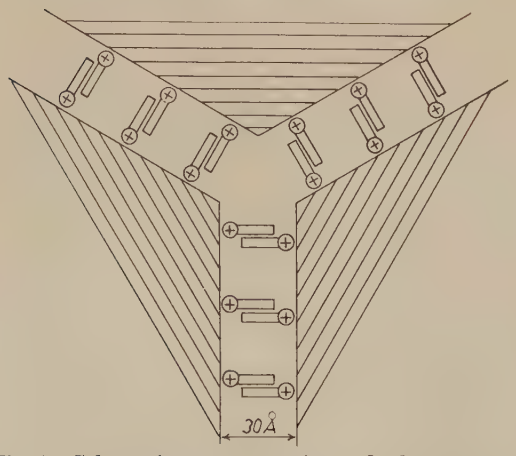


Fig. 4. Schematic representation of the mode of flocculation of hexagonal silver iodide crystals (shown cross hatched) by dodecylpyridinium iodide

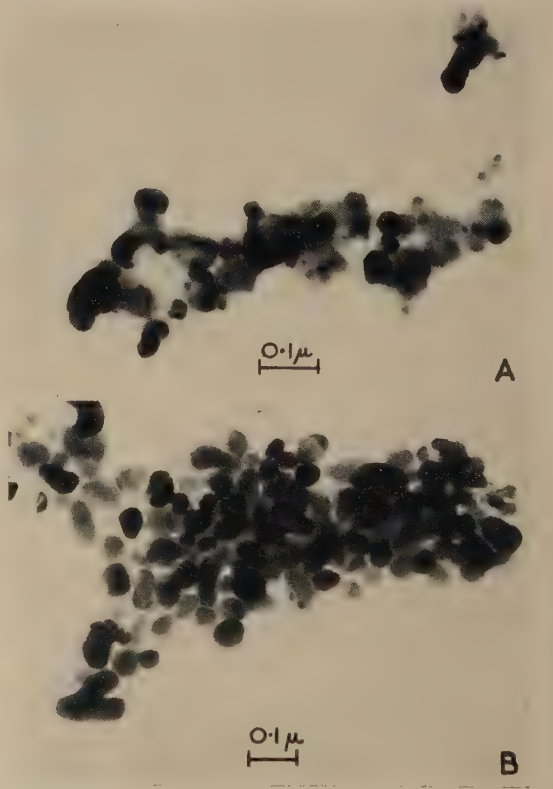


Fig. 5. Electron micrographs: A) region C, dodecylpyridinium iodide, 3,87 × 10^{-5} M. B) region D, dodecylpyridinium iodide, 5,81 × 10^{-5} M

300–900 Å, (Figs. 5a). The aggregates, however, were smaller than found in B, a fact in good agreement with turbidity observations (cf. Fig. 1.)

Region D

The particle size of these aggregates (Fig. 5b) was very similar to regions B and C, 400–900 Å, with a mean particle size of 650 Å. The aggregates were much larger than in B or C and indicate the formation of 3-dimensional structures, rather than the 2-dimensional aggregates, thus implying that adsorption of DPyI had occurred on the 0001 and $000\bar{1}$ faces of the hexagonal plates at this concentration.

Region E

In this region (Fig. 6a) the particles were generally well dispersed with diameters of the order of 125 Å, but some small aggregates (diam. 2000–3000 Å) were present which appeared to be composed mainly of DPyI with a few imbedded particles of silver iodide (diam. ca. 500 Å).

Region F

Micrographs at this DPyI concentration showed massive „lacelike" aggregates in which particles of diameter 150–450 Å were completely imbedded in surface active agent, with the smaller particles accumulated along the periphery (Fig. 6b). These aggregates were very different in appearance from those in B, C, and D, in particular, no evidence of regular channels between the particles was apparent and the distances between the particles were of the same order as the particles themselves. Any resemblance to regular geometrical shapes seemed to have disappeared. It is of interest that it is this maximum on the turbidity curve which disappears at lower sol concentrations (1). Moreover, the absence of regular spacing between the particles implies that the individual particles are held more loosely within the framework of surface active agent and are thus much easier to disperse.

Region G

This mixture (Fig. 7a) was very similar to E although the amount of well dispersed material was not so large. Small aggregates

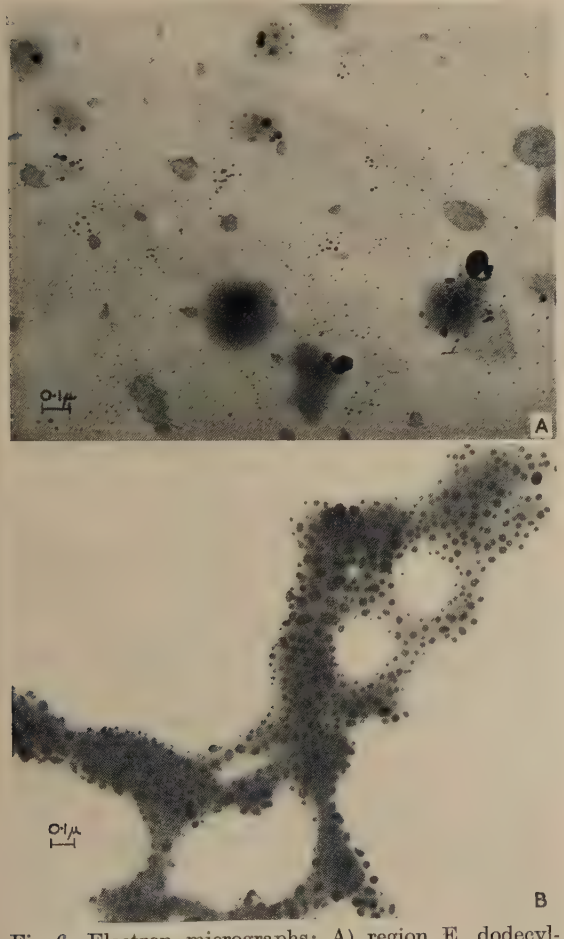


Fig. 6. Electron micrographs: A) region E, dodecylpyridinium iodide, 1.45×10^{-4} M. B) region F, dodecylpyridinium iodide, 1.94×10^{-4} M

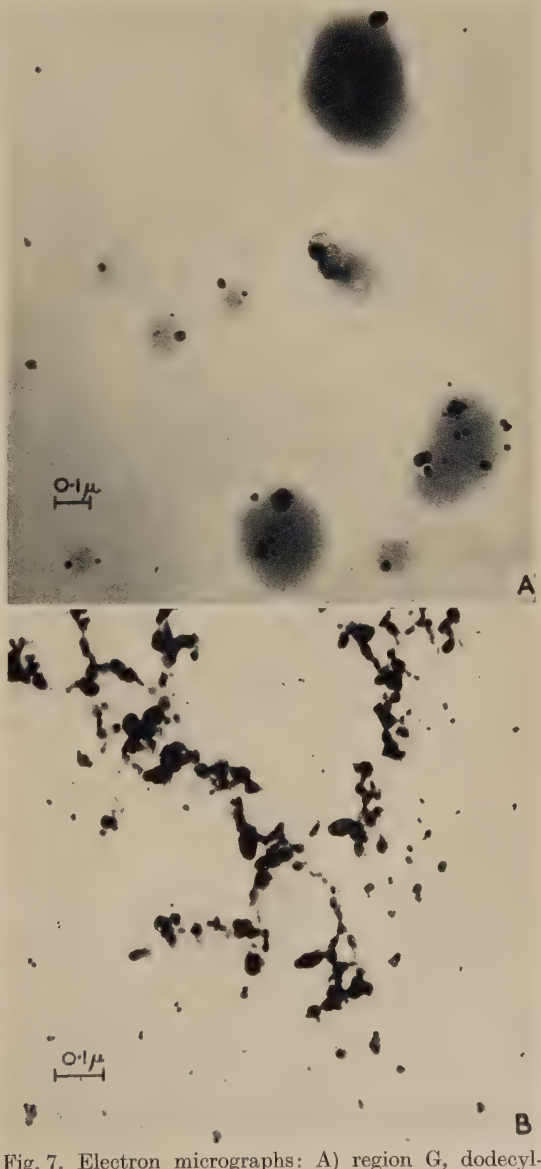


Fig. 7. Electron micrographs: A) region G, dodecylpyridinium iodide, 2.90×10^{-4} M. B) region H, dodecylpyridinium iodide, 3.87×10^{-4} M

(max. size approx. 4000 Å) were present consisting largely of surface active agent with a few imbedded particles of silver iodide. The appearance of these aggregates suggested that the silver iodide particles may have acted as nuclei for the formation of large micelles in the solution, i. e. solubilization of silver iodide by the DPyI.

Region H

Although this region showed a similar maximum on the turbidity curve (Fig. 1) to F, the electron micrographs (Fig. 7 b) revealed the presence of much smaller aggregates and the average particle size was much smaller (175 Å). Again laminar aggregates appeared with a regular spacing between the particles.

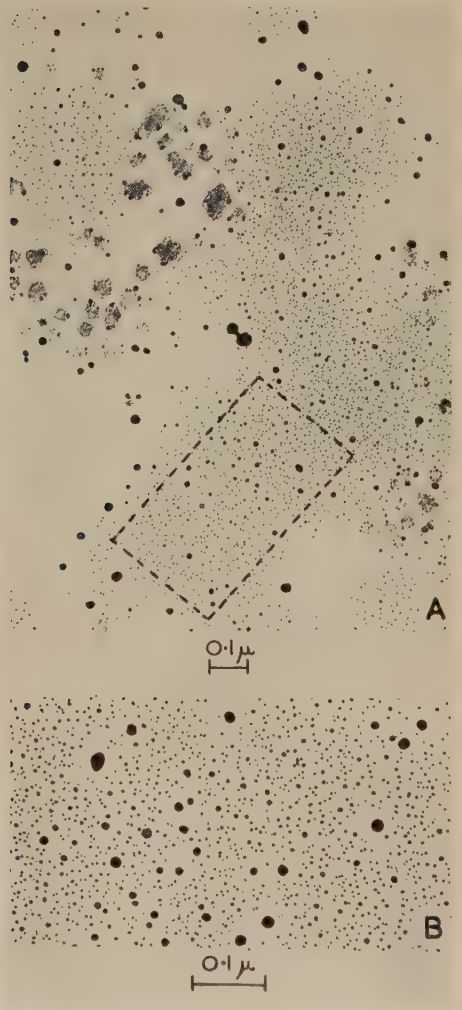


Fig. 8. Electron micrograph of region I, dodecylpyridinium iodide, 7.74×10^{-4} M: B) High magnification micrograph of region marked ------

Region I

As can be seen from Fig. 8 this mixture contained very finely dispersed material with a main particle size range from 10 Å (or lower) to 80 Å. No aggregates of any form were evident.

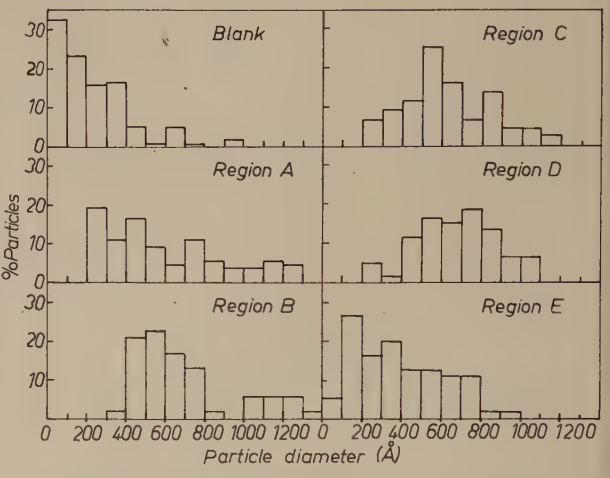


Fig. 9. Particle size distribution curves for a silver iodide sol formed in the absence of dodecylpyridinium iodide and in the regions A, B, C, D and E

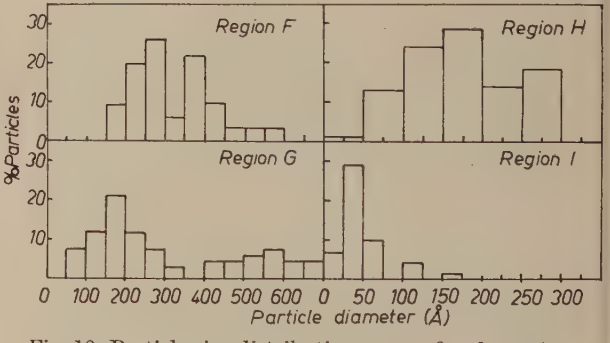


Fig. 10. Particle size distribution curves for the regions F, G, H and I

Particle Size Distributions Curves

The particle size distribution curves for the regions A–I have been computed and are shown in Figs. 9 and 10 together with a curve for a silver iodide sol formed in the absence of DPyI; in cases where large aggregates are present only the size of the individual particles have been included in the analysis.

Ultramicroscopic Observations

As a means of checking that observations obtained from the electron microscope were not due to aggregation during the drying down process, observations on the same mixtures were made in the ultramicroscope. The results are summarized in table 1, and

although the resolution of the two methods cannot be compared, the results confirmed those obtained with the electron microscope.

Transference of Sol Particles to a Benzene Phase

Earlier work (1) indicated that sol particles at the turbidity maxima were coated with adsorbed DPyI with the hydrocarbon chain oriented outwards; hence the particles would become oleophilic and their transference to an organic solvent phase (e. g. benzene) be facilitated. Equal volumes of sol and benzene were therefore shaken together for several minutes and examined after separation into two phases had occurred. At all concentrations of DPyI corresponding to turbidity maxima the benzene layer became opalescent, in D and F nearly complete transference was observed. In the case of E also, the aqueous layer became quite clear although the particles showed a high positive mobility and a turbidity minimum was obtained. With G and I, small particles and a high positive charge, the benzene layer remained quite clear. The results of these experiments are summarized in table 1.

Micro Electron-Diffraction

Micro electron-diffraction patterns were taken from selected areas of the fields used for microscopy, an area being chosen which contained a large number of particles. The diffraction patterns obtained from regions B and G are shown in Fig. 11. Silver iodide is known to exist both as a hexagonal ($a = 4.59$ Å; $c = 7.49$ Å) and a γ-cubic form ($a = 6.47$ Å) at room temperatures (12, 13, 14), but detection of the cubic form in the presence of the hexagonal is complicated by

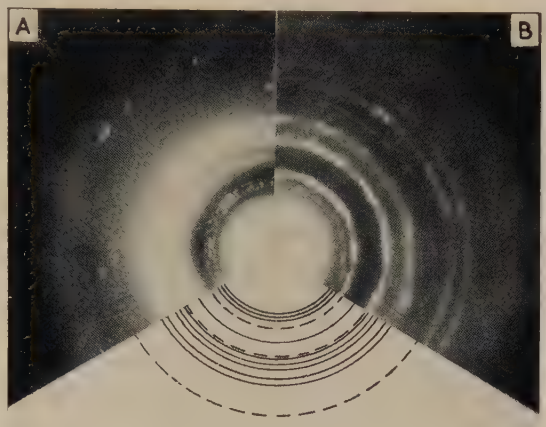


Fig. 11. Selected area micro electron-diffraction patterns
A) region B, dodecylpyridinium iodide 4×10^{-6} M
B) region G, dodecylpyridinium iodide 2.90×10^{-4} M
C) Standard pattern, ——— rings for hexagonal form, - - - - - - rings for γ-cubic form

Table 1

Region	Physical appearance after 36 hours	Effect of shaking with an equal volume of benzene	Ultramicroscope appearance
B	Yellowish small hard flocks size 0.25–0.5 mm.	Benzene faintly turbid. Aqueous layer clear.	Very large particles, approx. 1 μ
C	Yellow crystalline aggregates. On shaking became opalescent, peptization	Both layers turbid.	Very large particles visible
D	Large yellow aggregates size 0.5–2 mm.	Benzene faintly turbid. Aqueous layer clear.	Particles large and elongated. Settled rapidly.
E	White fluffy aggregates. Clear supernatant. Size 1–3 mm.	Benzene layer quite turbid. Aqueous layer clear.	Small single particles.
F	Similar to D but larger aggregates.	Benzene layer turbid. Aqueous layer almost clear.	Group of particles in linear combination.
G	Small particles-sediment sticking to glass does not detach by shaking. Supernatant faintly turbid on shaking.	Benzene layer clear. Aqueous layer turbid.	Small particles.
H	Similar to F	Both layers faintly turbid.	Some small single particles, plus some elongated coagula.
I	Remained opalescent, no signs of precipitation.	Benzene layer clear. Aqueous layer turbid.	Few very small particles. Mainly amicronic.

Table 2

X-ray Powder Photography Data

Lines with intensities from ASTM card file				Lines observed in photographs with estimated intensities		
Hexagonal		γ-Cubic		Standard	Region D, DPyI concn. 6×10^{-5} M	
hkl	Relative Intensity card # 3-0941	hkl	Relative Intensity card # 10504		Short Exposure	Long Exposure
100	75			M	VS	Fogged
002	62	111	100	VS	M	„
101	62			VW	S	„
102	25				W	S
110	100	220	75	S	M	VS
103	62			VW	M	VS
112	50	311	40	S	W	VS
		400	5	M		
203	17			VW	VW	S

S – Strong M – Medium W – Weak V – Very

the fact that the two ring patterns are almost superimposed. The exceptions are the (200) and (331) cubic reflections which give rings clearly separated from the nearest hexagonal rings. In the case of regions D, F and G, rings were detected which could be attributed to the cubic form. In all other mixtures only hexagonal rings were detected; in the case of mixture I, owing to the smallness of the particles, the rings were very diffuse. Mixtures in regions B, C and D showed evidence of a preferred orientation. The results of the diffraction examination are summarized in table 4.

X-Ray Diffraction, Photography

Results with two samples are listed in table 2. Seven of the strongest hexagonal lines and three coinciding cubic lines are listed together with the ASTM card intensities and observed intensities. The best isolated cubic line is (400); this is listed together with a neighbouring isolated hexagonal line for comparison.

Although the (200) cubic line is strong in the electron diffraction case it is either very weak or non-existent in the x-ray case. In general x-ray and electron diffraction intensities are not the same, and in this respect the two methods complement each other.

A sample with a DPyI concentration of 8×10^{-4} M (region I) was photographed but the results consisted of a few broad diffuse rings and there was no relation to the AgI patterns. It is suspected that the surface active agent is contributing to this pattern.

X-Ray Diffraction, Diffractometry

The results on the same lines are listed in table 3. The intensities were obtained by subtracting the background from peaks on the recorded charts of the automatic scans; these are subject to some error because of the high background, due to the glass, and the possibility of preferred orientation. However, the results for region D and the standard compare quite favourably with the photographic results (the photographic intensities were assigned before diffractometer measurements were made).

Table 3

X-ray Powder Diffractometer Data

Lines		Intensities with diffractometer taking I (002-H, 111-C) = 100			
			DPyI Concentration		
Hexagonal hkl	γ-cubic hkl	Standard	4×10^{-5}M Region C	6×10^{-5}M Region D	10×10^{-5} M Region D–E
100	—	35	116	127	147
002	111	100	100	100	100
101	—	10	90	110	95
102	—	—	58	56	90
110	220	94	87	85	95
103	—	6	81	80	105
112	311	70	62	49	26
—	400	10	—	—	—
203	—	3?	21	17	32

In region D the lines observed were all identifiable as hexagonal and the isolated cubic lines were not observed. At a DPyI concentration of 1×10^{-4} M (between regions D and E) fewer lines were present because of loss in intensity (less sample) and certain anomalies seemed to appear. In regions E and F there seemed to be indications of the hexagonal lines (100), (002) and (101) [but note that (002) hexagonal coincides with (111) cubic], but again anomalies appeared. At this point nothing definite can be said from the X-ray evidence above

DPyI concentrations of 1×10^{-4} M. In table 4 a comparison is made between the X-ray diffraction results and those obtained by micro electron-diffraction. These are found to be in good agreement.

Table 4
Comparison of Electron and X-ray Diffraction Results

Region	Structure of Sol Particles	
	Electron Diffraction	X-ray Diffraction
Equivalent concentration (Standard)		Predominately γ-cubic with some hexagonal
A	Hexagonal	
B	Hexagonal	
C	Hexagonal	Hexagonal
D	Hexagonal, faint (200) γ-cubic reflection	Hexagonal
D–E (DPyI conc'n. 1×10^{-4} M)		Hexagonal (Possible splitting of (101) hexagonal line)
E	Hexagonal	Peak to background ratio poor because of small samples. Possible indication of some hexagonal line. Other line not interpreted.
F	Mainly hexagonal. Faint (200) and (331) γ-cubic reflections.	Ditto
G	Mainly hexagonal. Strong (200) γ-cubic, possibly also (220) and (422).	Very few lines, not interpreted.
H	Hexagonal	
I	Hexagonal, small particles giving diffuse pattern.	(From photograph) several very diffuse rings. No obvious relation to AgI phases.

It should be pointed out that DPyI might contribute some reflections. A drop of pure DPyI solution was dried on the same cover glasses as used for the AgI samples. It gave several strong reflections. In the regions of interest, no lines were near the γ-cubic reflections, but one was near the (101) hexagonal and (110) α-cubic (high temperature phase) lines, and one is near the α-cubic (111) line.

Discussion

The results obtained by electron microscopy are in clear agreement with those obtained from turbidity measurements and enable a clearer picture to be obtained of the structure of the aggregates. Further, the electron microscope results are confirmed by ultramicroscopic observations and therefore cannot be attributed purely to aggregation occurring during drying down of the sample.

The fact that DPyI is strongly adsorbed on silver iodide is well established experimentally, both by virtue of the low coagulation values (1, 15), the reversal of charge (1), and direct adsorption measurements (15). Therefore, interpretation of the results depends upon the effect of the adsorption on the crystal growth process and on the coagulation process. The adsorption of detergent ions on the surface of a crystal can lead directly to a single orientated layer with hydrocarbon exposed to solution (zero charge) or a "twofold" adsorbed layer with pyridinium ion exposed to the solution (positive charge). In the first case coagulation occurs (regions: B, D, F, H) and in the second stabilization (regions: C, E, G, I); these are extreme cases and obviously intermediate stages will occur when the adsorbed layers are incomplete. It is not visualized that the adsorbed layer is necessarily a tightly packed monolayer, rather that preferential adsorption occurs due to electrostatic attraction between the DPy^+ ion and the potential determining I^- ions; this could give a lightly packed monolayer unless further potential determining ions are adsorbed or DPy^+ adsorbs directly on to the crystal surface. The oleophilic nature of the first layer, and hence the orientation, is confirmed by the fact that at the DPyI concentrations corresponding to turbidity maxima the particles are preferentially dispersed by benzene. When the particles have a high positive charge (E, G, I) the benzene layer remains quite clear. An exception appeared to occur in the case of maximum F, at which the particles still retained a positive charge; however, at lower sol concentrations this maximum disappears.

It is well known that molecules of dyes or surface active agents often show a preference for adsorption onto particular crystal faces (16), and moreover can often have profound influences on crystal shape (17). Support for preferential adsorption on to certain faces is found in several micrographs particularly Fig. 3, wherein hexagonal plates are joined by edge to edge adhesion, with a channel of regular size between the particles. The latter distance is of the order expected

for two DPy^+ ions joined together by lateral *van der Waals* attraction and thus forming a cementing bridge (Fig. 4). With slight increase in equilibrium DPyI concentration (C) formation of a lightly packed second layer (small positive charge) appears easier than more extensive adsorption in the first layer. However, a further increase in DPyI concentration (D) shifts the adsorption equilibrium sufficiently to allow adsorption on the 0001 and $000\bar{1}$ faces and three dimensional uncharged aggregates are formed. In regions, B, C and D the adsorbed layers would appear to be sufficiently thin that crystal growth by diffusion of Ag^+ and I^- to the crystal surface is relatively uninhibited.

When the DPyI concentration is increased to E finely dispersed particles are formed (50–200 Å) having a high positive charge, and also a few small aggregates. The small size of the particles suggests that the growth rate was more inhibited than in regions, B, C and D, thus implying a more tightly packed adsorbed layer. At F, however, the particle size has again increased and the particles are imbedded in massive micelles of surface active agent; sufficient head groups are retained in the surface here to give the aggregates a positive charge (1). These aggregates resemble large laminar micelles which have been nucleated by particles of silver iodide. In region G there is a high degree of dispersion with particles having diameters of the order of 200 Å; also some small aggregates occur. Micro electron-diffraction examination of F and G showed definite indications of the presence of some cubic silver iodide thus suggesting an effect at the nucleus stage sufficient to change the structure of some of the crystals. The particles in mixtures, E, F and G also no longer show a resemblance to hexagonal plates and have irregular shapes; this is supported by the diffraction patterns, for, whilst B shows evidence of a preferred orientation of hexagonal plates, in F the pattern is quite random.

Mixture H again shows some chain-like aggregates formed from particles with average diameters of 175 Å (cf. 600 Å for regions B, C and D). The charge on the aggregates was found to be zero; thus conditions were again favourable for a single adsorbed layer. The fact that the particles are smaller, suggests that crystal growth is becoming even more difficult, and so, indicates a more tightly packed monolayer. It is of interest that all the particles in the aggregates at the turbidity maxima are larger than at the minima, (increase in turbidity is primarily due to formation of aggregates, not solely to particle size) and may indicate that it is easier for Ag^+ and I^- ions to penetrate the uncharged single layer than to penetrate the positively charged two fold layer.

In region I the concentration of DPyI has apparently become sufficiently high that a twofold adsorption layer (positive charge) has been formed at the nucleus stage; the particles are very finely dispersed with many below 25 Å. Obviously, in this case crystal growth has been inhibited to a very large extent, and once a small nucleus has formed, penetration of Ag^+ or I^- is greatly retarded. Moreover, due to the strongly adsorbed layers the solubility of the particles is affected and the ageing process is retarded, hence, we have a protected sol consisting of nuclei. Any further growth will be slow and it is of interest that this sol shows a fairly narrow particle size distribution, as would be expected by effectively slowing the growth process at the nucleus stage (18).

On a simple hypothesis of coagulation when single layer adsorption occurs, and stabilization when two fold layer adsorption occurs, only one coagulation maximum would be expected. Since diffraction experiments have confirmed that the particles are unchanged silver iodide (stereochemically it appeared unlikely that $DPyI^+$ would be incorporated into the silver iodide lattice) the formation of different crystal modifications cannot explain the presence of four turbidity maxima. Thus, the explanation for these phenomena would definitely seem to lie in the influence of the surface active agent on the process of sol formation. One of the striking features obtained from the micrographs is the variation in single particle size, and thus the total solid surface area exposed to solution, throughout the range of DPyI concentrations (Table 5). The average surface areas are calculated on the basis of spherical particles.

It is of interest that the dominant crystalline phase of the AgI sols is hexagonal while AgI precipitated with equivalent concentrations is predominantly cubic. The two forms appear to have only slightly different structure (lattice) energies with the cubic form favoured at room temperature. Two possible explanations for the phase change are, the increased surface to volume ratio

due to the small particle size contributes a surface energy that results in the hexagonal phase, or the presence of the surface active agent directs the AgI towards the hexagonal phase in the early stages of its formation.

Table 5

Variation of Particle Size with DPyI Concentration

Region	DPyI concn. X 10^4 M	Main particle size range Å	Average particle diameter Å	Average surface area $cm^2/gx\ 10^{-5}$
A	0.04	200–800	500	2.1
B	0.14	400–800	600	1.7
C	0.39	300–900	550	1.9
D	0.58	400–900	650	1.6
E	1.45	50–200	125	8.4
F	1.94	150–450	300	3.5
G	2.90	50–350	200	5.3
H	3.87	50–300	175	6.0
I	7.74	0–75	38	27.8

Since adsorption is essentially an equilibrium process the tendency to adsorb will be greater at higher DPyI concentrations, and thus as the concentration of DPyI increases the critical particle size for adsorption to occur will decrease. It is assumed that a certain particle size will be necessary for adsorption to occur. Moreover, once adsorption has occurred, tightly packed adsorbed layers, particularly charged "two-fold" layers, will inhibit growth more strongly than loosely packed layers [see also *Packter* (19)].

The present experimental results confirm the explanation of the effects represented in Fig. 1, as given in our previous communication (1). There it has been stated that a series of adsorption equilibrium conditions can arise in solution at which owing to the changing particle size, and hence the total area exposed to solution, either single or two-fold layer adsorption may occur. Thus not one coagulation region is found but several.

We wish to thank the Governing Body of Trinity Hall for a Consolidated Zinc Corporation grant to one of us (E. M.).

Summary

Examination of the influence of dodecylpyridinium iodide on the formation of silver iodide sols (conc. 5×10^{-4} M), by turbidimetric measurements, revealed the presence of four coagulation regions with intermediate regions in which stable sols were formed. The form of the sol particles and the structure of the coagula, formed under these conditions, has been investigated in detail using the electron microscope. Selected area microelectron-diffraction and X-ray diffraction examination of the various regions showed that the silver iodide particles generally had a hexagonal structure but under some conditions γ-cubic silver iodide was also present. It was found that at low concentrations of surface active agent (10^{-6} M) the rate of sol particle growth was enhanced but at higher concentrations (10^{-3} M) it was greatly retarded. The phenomena observed were interpreted on the basis of the strong adsorption of dodecylpyridinium ions onto the negatively charged silver iodide surface.

Zusammenfassung

Prüfung des Einflusses von Dodecylpyridinium-Iodid auf die Bildung von Silberiodidsolen (Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M) durch Lichttrübungsmessung zeigt die Anwesenheit von vier Koagulationsgebieten mit Zwischengebieten, in denen stabile Sole gebildet werden. Die Form der Solteilchen und die Struktur der unter diesen Bedingungen gebildeten Koagulate wurden exakt mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Elektronenbeugungs- und Röntgenstrahlen-Interferenzuntersuchungen bestimmter Flächen der Abbildungen aus den verschiedenen Zustandsgebieten zeigen, daß die Silberiodidteilchen gewöhnlich hexagonale Struktur besitzen, daß jedoch unter gewissen Bedingungen auch gammakubisches Silber anwesend ist. Ferner wurde gefunden, daß bei niedrigen Konzentrationen von oberflächenaktiven Medien (10^{-6} M) die Geschwindigkeit des Solteilchenwachstums erhöht wird, aber bei höheren Konzentrationen (10^{-3} M) stark verzögert wird. Die beobachteten Phänomene werden auf der Basis starker Adsorption von Dodecylpyridinium-Ionen auf der negativ geladenen Silberiodid-Oberfläche gedeutet.

References

1) *Matijević, E.* and *R. H. Ottewill*, J. Colloid Sci. **13**, 242 (1958).

2) *Hazel, J. F.* and *H. O. Strange*, J. Colloid Sci. **12**, 529 (1957). *Strange, H. O.* and *J. F. Hazel*, J. Phys. Chem. **61**, 1281 (1957).

3) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. I, Elsevier Publishing Co., p. 278 et seq. (1952).

4) *Težak, B., E. Matijević* and *K. F. Schulz*, J. Phys. Colloid Chem., **55** 1557, 1567 (1951). *Težak, B., E. Matijević, K. F. Schulz, J. Kratohvil, M. Mirnik* and *V. B. Vouk*, Disc. Faraday Soc. **18**, 63 (1954).

5) *Horne, R. W.* and *R. H. Ottewill*, J. Phot. Sci. **6**, 39 (1958).

6) *Tamamushi, B.*, Kolloid-Z. **150**, 44 (1957).

7) *Ottewill, R. H.* and *H. C. Parreira* (to be published).

8) *Ottewill, R. H.* and *R. W. Horne*, Kolloid-Z. **149**, 122 (1956).

9) *Riecke, W. D.*, Proc. First Regional European Conference on Electron Microscopy, Stockholm, p. 98 (1956).

10) *Horne, R. W.* and *R. H. Ottewill* (to be published).

11) *Verwey, E. J. W.* and *H. R. Kruyt*, Z. phys. Chem. A. **167**, 137 (1933).

12) *Wilsey, R. B.*, Phil. Mag. **46**, 487 (1923).

13) *Block, R.* and *H. Moller*, Z. phys. Chem. A. **152**, 245 (1930).

14) *Trillat, J. J.* and *A. Laloeuf*, J. chim. phys. **46**, 168 (1949).

15) *Ottewill, R. H.* and *M. C. Rastogi* (to be published).

16) *Buckley, H. E.*, Crystal Growth. p. 458 (New York 1952).

17) *Rehbinder, P.*, Disc. Faraday Soc. **18**, 151 (1954).

18) *La Mer, V. K.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1270 (1952).

19) *Packter, A.*, J. Phys. Chem. **59**, 1140 (1955).

From the Research Laboratories, Dept. Physical Chemistry, School of Chemistry New South Wales University of Technology, St. Peters, N. S. W. (Australia)

A Study of Adsorption and Sedimentation in Titania Suspensions

Part I. Single and Homologous Polar Compounds in Non-Aqueous Systems

By Leopold Dintenfass)*

With 22 figures and 6 tables

(Received July 30, 1958)

Introduction

Some studies of the adsorption of polar organic compounds by polar solids (e. g., Al_2O_3, $NaNO_3$, TiO_2, etc.) from organic solvents have been reported (1–7) but their number is surprisingly small in view of the technological importance of the general field of solid/liquid dispersions. Quantitative measurements of adsorption (both kinetics and equilibria), desorption, heats of wetting, and sedimentation volumes, provide the information basis to any analysis of the molecular processes involved at the solid/liquid interface and these molecular processes, in turn, are known to determine very largely the *macroscopic* rheological behaviour of solid/liquid dispersions (8–10).

In the present investigation, which represents a continuation and extension of formerly reported studies (7), a single sample of rutile titanium dioxide has been used throughout, and the adsorption of a number of paraffin-chain compounds (e. g., alcohols, acids, amines, esters, etc.) examined over a range of concentrations, using chiefly petroleum ether and benzene as solvents. Attention has been given to the effect of solvent and solubility phenomena, adsorption-desorption processes, and to the relationship between adsorption and sedimentation volumes.

Experimental

Materials

Titania:

The rutile was a commercial material, "Rutiox CR", prepared by Australian Titan Products Pty. Ltd., from an Indian ore. During manufacture a small amount of some wetting agent appeared to be added; analysis by the film balance technique after extraction with petroleum ether in a *Soxlett* apparatus gave a figure equivalent to ca. 7.5×10^{-9} g.mole of stearic acid per 1 g. of rutile. Spectrographic analysis showed a number of elements, other than Ti, to be present. D. C. are excitation indicated Zn (calculated as ZnO) 1–3%; Si, Al 0.1–1%; Pb, Ca, 0.03–0.3%; Sb, Sn 0.01–0.1%. Extraction with 0.1 N. HCl for 30 minutes in the cold and analysis on a copper electrode by sparking, showed strong bands due to Zn, Al and Ca, suggesting that these elements have been added (as oxides or hydroxides) during manufacture. An electron micrograph showed the average particle diameter to be 0.1–0.2 microns. Pigment particles appeared spherical or spheroidal, and the absence of marked asperities was very notieable.

Solvents

The following solvents were used: petroleum ether, 60–80°; benzene, crystallizable, dried over sodium; ethyl acetate, acetone, dried over anhydrous $MgSO_4$; ethyl ether, dried over sodium.

Surface-active compounds

Fatty acids: butyric (B.D.H.), caprylic (CSIRO)*, palmitic (I.C.I.)*, stearic (B.A.L.M.), oleic (B.A.L.M.);

Alcohols: ethyl (abs. alc.), butyl (B.A.L.M.), octadecyl (CSIRO)*, oleyl (BALM), cholesterol (B.D.H.);

Amines: cyclohexylamine (B.D.H.), *n*-octadecylamine (L. Light), butylamine and propylamine (B.D.H.);

Esters: ethyl acetate (BALM); methyl palmitate (CSIRO)*, butyl stearate *(W. H. Slades)*, butyl oleate (B.D.H.).

The surface of the surface-active agents is indicated. Those marked with an asterisk are believed to be particularly pure specimens.

Methods

Determination of adsorption isotherms

The normal procedure involved weighing 2 g. of rutile into a series of Quickfit test tubes (volume 25 or 35 cc., diameter 19 or 24 mm), the tubes being subsequently heated at 155°C for 14 hours. (The influence of an additional 6 hours heating at 210°C, 420°C and 720°C was examined and found not to influence the adsorption characteristics of the pigment). Such treatment was considered satisfactory to remove moisture. Subsequently, 20 cc of the solution of polar agent were added, the tubes stoppered and mechanically agitated until equilibrium was attained. The pigment was allowed to settle and the supernatant liquid analysed for the relevant polar agent, using the film balance technique for all the long-chain compounds.

The required amount (0.003–0.7 cc) was spread on a *Langmuir* trough and the concentration of the polar compound estimated from the force-area curve. The plot of the force (dynes/cm) against the distance between the barriers was plotted directly and compared with the calibration curves.

The trough used was of glass, being 18.6 cm wide, 30 cm long, and 3.5 cm deep. It was supported in a

*) Present adress: Taubmans Industries Limited, St. Peters, N. S. W. (Australia).

brass frame with a levelling device. Freshly distilled water was used for filling the trough, the p_H being adjusted, according to the polar compounds investigated. The film area was defined by the sides of the trough and two glass barriers lying across the trough. The edges of the trough and the glass barriers were coated with pure paraffin wax.

The surface pressure was measured by a vertical pull film balance. The apparatus contained a mica plate (*Wilhelmy* plate) suspended in a vertical position on a balance arm and was counterbalanced by a small weight pan in such a way that the balance arms were horizontal. The balance arms were fastened to metal plates, between which passed the phosphor-bronze strip, and on top of which a small mirror was fastened vertically. The apparatus was calibrated by placing known weights (50 mg–400 mg) in the weight pan and observing the deflection of the light spot on the vertical scale, these deflections giving the measure of immersion of the mica plate. In the apparatus used, 100 mg weight caused a deflection of 2.5 divisions on the scale, one division (ca. 2.5 cm) corresponding to 2.58 dynes/cm.

The initial adsorption studies were carried out at room temperature, but subsequently a thermostat was used. Some initial troubles arising from adsorption of water vapour through the ground glass neck were overcome by using an outer jacket, also stoppered, partially filled with benzene or petroleum ether.

For studying adsorption at higher concentrations of polar compounds, where normal techniques resulted in inadequate accuracy, following modifications were devises, which involved the use of desorption technique using some amounts of a short-chain (i. e., water-soluble) lower homologue. After adsorption equilibrium and settling, the supernatant liquid was removed as far as possible and replaced by an equal volume of solvent containing a known amount of the lower homologue. The following variants were used: i. in the method of step-wise desorption, after removal of most of the supernatant liquid, the amount of lower homologue added was of the same order as the amount of long-chain adsorbate in the system; after shaking for a period of ca. 6 minutes, the equilibrium of adsorption-desorption (the long-chain compound being partially desorbed, and the short-chain homologue being partially adsorbed) was attained, and a sample of supernatant was analyzed by surface technique; subsequently a greater amount of lower homologue (ca. 60 times of the amount used formerly) was added, and after equilibrium was obtained, the sample was analyzed. ii. In the method of total desorption, only the second step was used. Both methods require calculations using successive approximations, and both are based on the findings relating adsorption in homologues series presented in the following discussion. Both methods were employed in systems where the amount adsorbed was only 1–4% of the long-chain adsorbate.

The *sedimentation* volume in all cases was found directly from the volume occupied by the settled pigment, using the same tubes as used for the adsorption studies. In a series of experiments it was found that this volume was the same in both 19 and 24 mm diameter tubes, and that making the glass wall surface hydrophobic (by a pretreatment with a cationic soap) had little influence. An interesting point should be mentioned in respect to the above described techniques in high concentration systems. It was observed that when the supernatant liquid was removed to the level of the sedimentation volume, an addition of a short-chain homologue (without replenishment of the liquid volume) produced a sudden increase in the sedimentation volume which "swallowed" any increase in the liquid volume due to the added polar compound. Therefore it was found necessary to add some amount of solvent along with short-chain adsorbates in analytical "desorption" techniques.

In the normal course of determination of sedimentation volumes, the volume of sediment was marked on the glass wall, and after cleaning the tube, was determined by "titration" with some liquid, mostly aqueous solutions of alcohol.

Results

The rate of attainment of adsorption equilibrium was first investigated by measuring the concentration of polar compounds in the supernatant liquid after various periods of time. Equilibrium was found (Fig. 1, 2) to be established within 5–10 minutes for solutions of octadecyl amine and butyl stearate in petroleum ether, and for solutions of cholesterol in 1:1 benzene/petroleum ether, whereas fatty acids required up to 4 days (Fig. 2).

Typical adsorption isotherms for a number of long-chain compounds are shown in Figs. 3–10, and their corresponding sedimentation volumes in Figs. 11–17. In some cases the adsorption results are plotted as a function of the *activity* of the solution, *activity* being de-

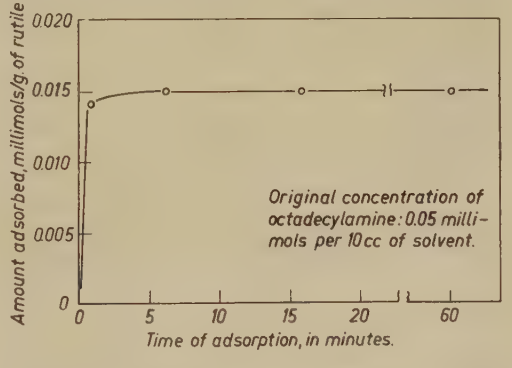


Fig. 1. Rate of adsorption of octadecylamine from petroleum ether, at 25° C.

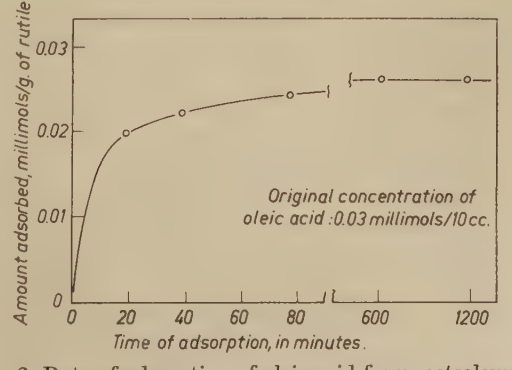


Fig. 2. Rate of adsorption of oleic acid from petroleum ether, at 25° C.

fined as the ratio of the supernatant concentration to the saturation concentration of the relevant long-chain polar compounds.

For calculation of activities the necessary saturation values were seldom available, and so were determined either by gravimetric methods or more often by using the film balance, diluting the solutions where necessary. The results obtained, together with published data where available, are given in Table 1.

The question of desorption was investigated in respect to simple desorption by *dilution*, or, alternatively, by *lower homologues*. In the first case, after adsorption equilibrium was obtained, and after the pigment settling took place, a measured amount of superna-

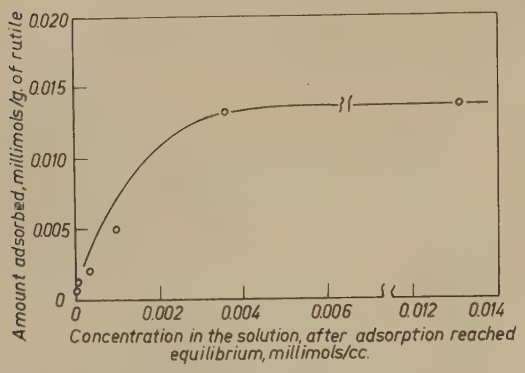


Fig. 3. Adsorption isotherm of methyl palmitate from petroleum ether, at 25° C.

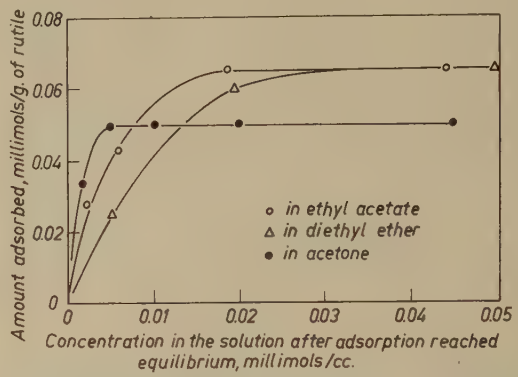


Fig. 4. Adsorption isotherms of stearic acid solutions in ethyl acetate, diethyl ether and acetone. Temperature: 25° C.

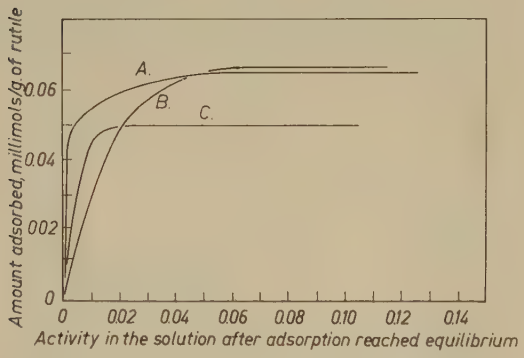


Fig. 5. Adsorption isotherms of stearic acid. Solvents: A = pet. ether, benzene, ethyl ether; B = ethyl acetate; C = acetone. Temperature 25° C.—The lower values of adsorption from acetone solutions are due to the presence of moisture

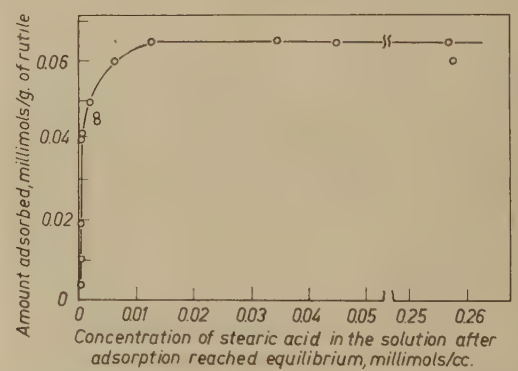


Fig. 6. Adsorption isotherm of stearic acid from petroleum ether at 25° C.

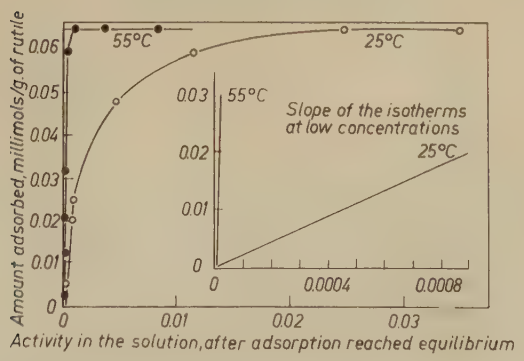


Fig. 7. Adsorption isotherms of palmitic acid onto rutile from benzene

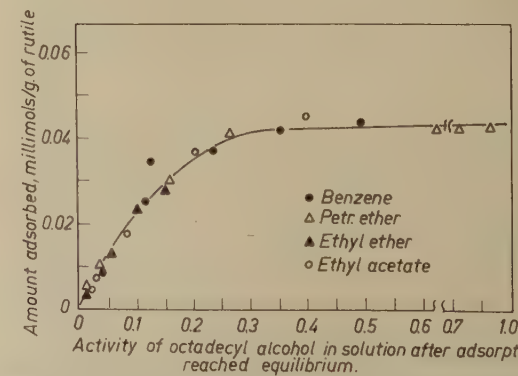


Fig. 8. Adsorption of octadecyl alcohol from different solvents. Temperature 25° C.

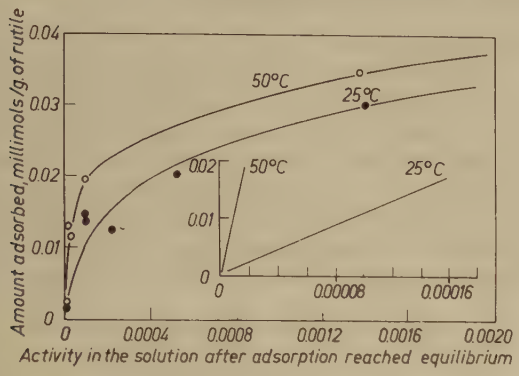


Fig. 9. Adsorption isotherm of octadecylamine from benzene, at 50°C, and 25°C.

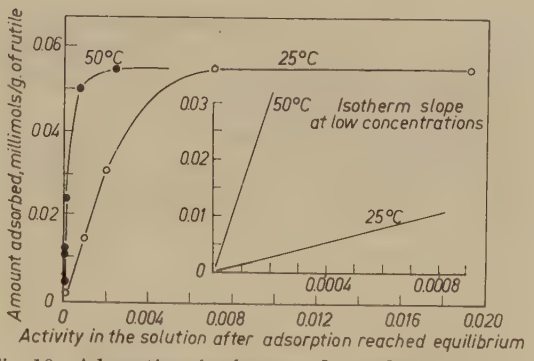


Fig. 10. Adsorption isotherms of octadecylamine on rutile from benzene-butanol (3:1)

tant liquid was pippeted off, the volume being replenished with pure petroleum ether. The tube was shaken, and a small (ca. 0.1 cc) sample used for analysis. Subsequently, in a number of stepwise dilutions, the long-chain compound was desorbed. The desorption data for stearic acid system is illustrated in Table 2.

The time periods, required to attain the equilibrium desorption in each dilution step, depend in the efficiency of shaking. A period of not less than 10 minutes was considered necessary.

Table 1

Saturation Concentrations of Some Polar Compounds

Compound	Solvent	Temperature (°C)	Saturation concentration g/l this study	after *Ralston**
Palmitic acid	benzene	25	140	142
„ „	„	55	5830	5760
Stearic acid	petroleum ether	25	84	
„ „	benzene	25	170	
„ „	acetone	25	75	
„ „	diethyl ether	25	155	
„ „	ethyl acetate	25	73	
Octadecyl alcohol	benzene	25	29.8	
Octadecyl alcohol	petroleum ether	25	10.1	
Octadecyl alcohol	acetone	25	14.9	
Octadecyl alcohol	diethyl ether	25	74.5	
Octadecyl alcohol	ethyl acetate	25	29.8	
Octadecyl amine	benzene	25	254	245
Octadecyl amine	benzene	50	1620	8750
Octadecyl amine	benzene/ butanol 3:1	25	274	
Octadecyl amine	benzene/ butanol 3:1	50	2500	

*) *Ralston*, et al., J. Org. Chem. **9**, 102, 267, 329 (1944).

A very rapid desorption may be obtained in desorption technique by a lower homologue. In such case, a part of the supernatant liquid was removed and replaced by a fresh solution containing various amounts of a lower-chain (water-soluble) polar homologue. The mixture was shaken and the concentration of long-chain compound in the supernatant found in the usual manner.

Desorption equilibrium was obtained rapidly, namely after about 1–2 minutes. Following systems were examined: octadecyl alcohol/ethyl alcohol, stearic acid/butyric acid, butyl oleate/ethyl acetate, and octadecylamine/propylamine. Some data are presented in Tables 3, 4, and 5, and Fig. 18.

Table 2

Desorption of Stearic Acid by Consecutive Dilutions with Petroleum Ether

Step. No	Amount adsorbed on rutile surface, millimols/g.	Concentration of stearic acid in the supernatant, millimols/cc Before each dilution	After dilution
0	0.065	0.02	0.004
1	0.056	0.0049	0.00098
2	0.047	0.0019	0.00038
3	0.040	0.00108	0.000216
4	0.035	0.00072	0.000144
5	0.030	0.00064	0.000128
6	0.026	0.00053	0.000106
7	0.023	0.00040	—

Attention: In each dilution step, 80% of the liquid was removed and replaced with pure petroleum ether.

Some investigations were also made concerning the influence of surface structure on adsorption characteristics, using for this purpose acid-extracted rutile and a different commercial rutile (Rutiox HD).

A sample of rutile (Rutiox CR, as used formerly) was treated with 1 N. HCl for 1 hour at room temperature, then well washed with

distilled water, three times with acetone and dried at 120° C for 3 hours. After this the standard adsorption procedure was used and the adsorption isotherms of stearic acid, octadecyl alcohol and octadecylamine determined. The results for HCl-treated material are given in Fig. 19, for Rutiox HD in Fig. 21, and for comparison the untreated material is given in Fig. 20.

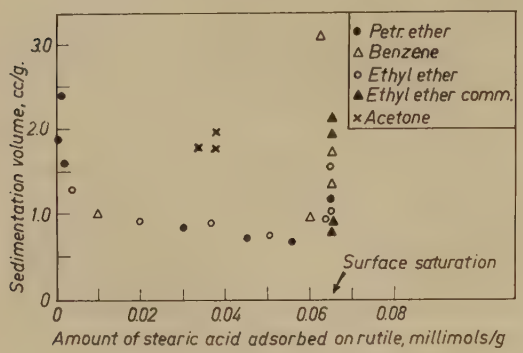


Fig. 11. Sedimentation volumes of rutile in different solvents as a function of adsorbed amount of stearic acid. Acetone points are not on the line due to the presence of moisture

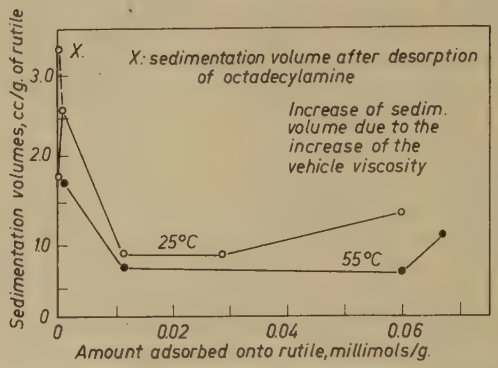

Sedimentation volumes, cc/g. of rutile
Amount adsorbed onto rutile, millimols/g.
X.
X: sedimentation volume after desorption of octadecylamine
Increase of sedim. volume due to the increase of the vehicle viscosity
25°C
55°C

Fig. 12. Sedimentation volumes of rutile in benzene solutions of palmitic acid

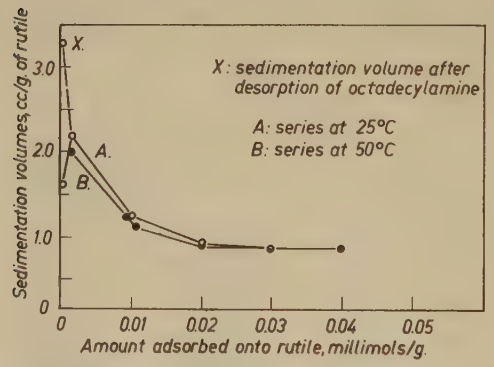


Fig. 13. Sedimentation volumes of rutile in benzene solutions of octadecylamine

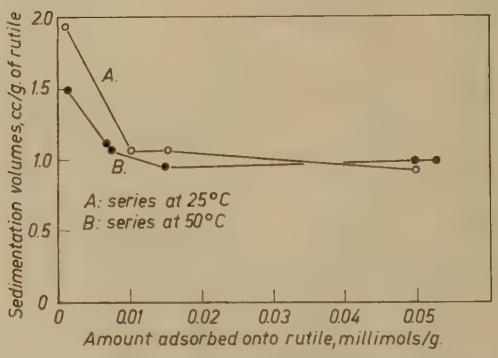


Fig. 14. Sedimentation volumes of rutile from benzene-butanol (3:1) in the presence of octadecylamine

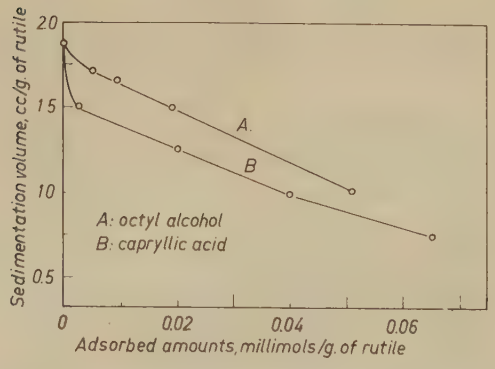


Fig. 15. Sedimentation volumes of rutile in presence of caprylic acid and octyl alcohol

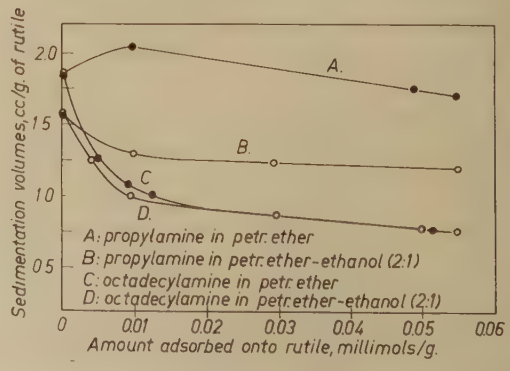


Fig. 16. Sedimentation volumes of rutile in presence of propylamine and octadecylamine

Discussion

Whilst the present data could be discussed from various angles, the most concise approach would seem to be that based on a comparison between the observed behaviour and that expected on current concepts of surface chemistry (8). It is convenient to discuss the adsorption data under the following headings: effect on sedimentation vo-

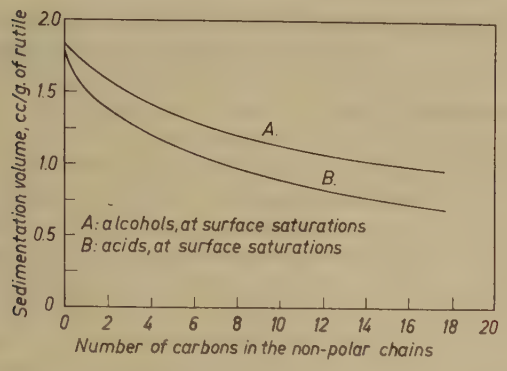


Fig. 17. Effect of chain length of adsorbates on the sedimentation volumes of rutile suspensions

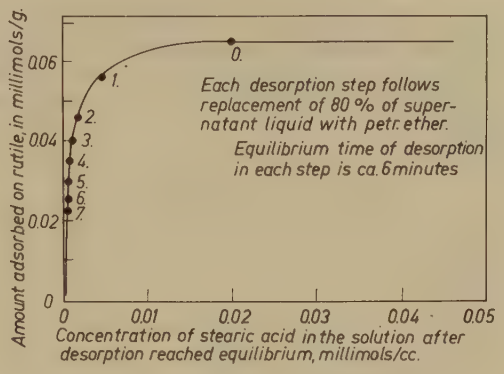

Amount adsorbed on rutile, in millimols/g.
0.06
0.04
0.02
0
0. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7.
Each desorption step follows replacement of 80 % of supernatant liquid with petr. ether.
Equilibrium time of desorption in each step is ca. 6 minutes
0 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05
Concentration of stearic acid in the solution after desorption reached equilibrium, millimols/cc.

Fig. 18. Desorption of stearic acid by dilution with petr. ether, at 25° C.

Table 3

Desorption of Stearic Acid by Butyric Acid

Elapsed time after the addition of butyric acid, minutes	Concentration of stearic acid in the supernatant liquid, millimols/10 cc	Amount of stearic acid adsorbed on rutile, millimols/g.
	Molar ratio 1:1	
0	0.00459	0.0432
1	0.0231	0.0247
6	0.0277	0.0201
100	0.0277	0.0201
	Molar ratio 1:10	
0	0.0025	0.0422
1	0.040	0.0060
6	0.040	0.0060
180	0.040	0.0060

Table 4

Desorption of Octadecyl Alcohol by Ethyl Alcohol
Molar ratio 1:10

Elapsed time after the addition of ethyl alcohol, in minutes	Concentration of octadecyl alcohol in the supernatant liquid, millimols/10 cc.	Amount of octadecyl alcohol adsorbed on rutile millimols/g.
0	0.007	0.016
1	0.022	0.0016
6	0.022	0.0016
180	0.022	0.0016

Table 5

Desorption of Octadecylamine by Cyclohexylamine
Molar ratio 1:10

Elapsed time after the addition of cyclohexylamine in minutes	Concentration of octadecylamine in the supernatant, millimols/10 cc.	Amount of octadecyl amine adsorbed on rutile, millimols/g.
0	0.0133	0.0417
2	0.0490	0.0060
12	0.0499	0.0051
100	0.0499	0.0051

lume, influence of the solvent, influence of the nature of the adsorbate molecule, and influence of the solid surface.

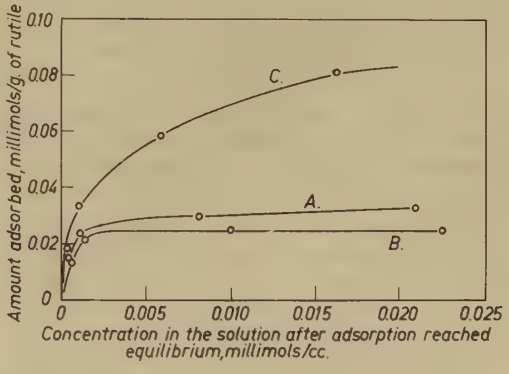


Fig. 19. Surface characteristic of HCl—treated rutile. The curves *A*, *B*, and *C*, represent adsorption isotherms of stearic acid, octadecylamine and octadecyl alcohol, respectively. Solvent: petroleum ether, in *A* and *C*; petroleum ether-butanol (3:1), in *B*. Temperature: 25°C

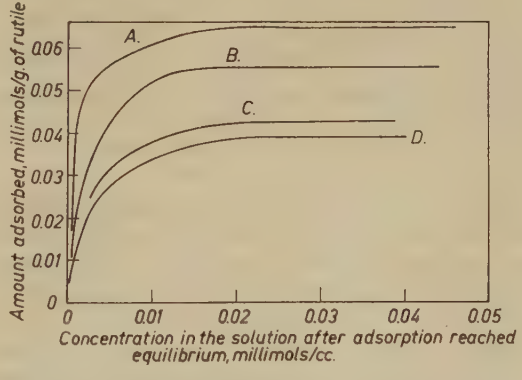


Fig. 20. Surface characteristics of rutile used in the investigation. Curves *A*, *B*, *C*, and *D*, represent isotherms of stearic acid, octadecylamine, octadecyl alcohol and magnesium oleate, respectively

(i). *Sedimentation volumes*

With a polar solid such as titania dispersed in a comparatively non-polar organic liquids such as petroleum ether or benzene, the sedimentation volume would be expected to be

large and to diminish with the adsorption of a polar organic compound. (Adsorption would occur through the polar group, the hydrocarbon "tail" projecting into the liquid phase.)

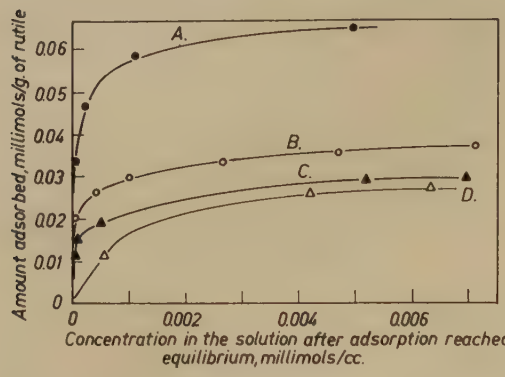


Fig. 21. Surface characteristics of Rutiox "HD". Curves *A*, *B*, *C*, and *D*, represent adsorption isotherms of magnesium oleate, oleic acid, octadecylamine and oleyl alcohol, respectively

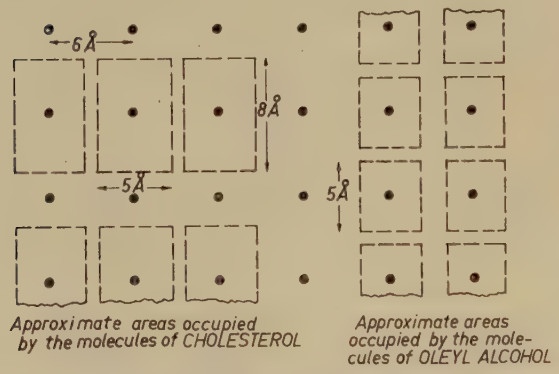


Fig. 22. The probable positions of "active sites" on the "OH"-active area. Deduced from the adsorption isotherms of cholesterol and oleyl alcohol

The sedimentation volumes were found to be lowest, in the case of any particular adsorbate, at surface concentrations corresponding to the surface saturation values of this adsorbate, as shown in Figs. 11–17. The higher values for the acetone solutions (Fig. 11) are probably due to traces of water (water being a flocculating agent), acetone being virtually impossible to dry completely.

However, the sedimentation volumes were influenced not only by the amounts of polar compounds adsorbed onto rutile surface, but also by the viscosity of the solution. Thus, at high concentrations of polar long-chain compounds in the solution, the viscosity of the solution clearly being higher, the corresponding sedimentation volumes were increasing. As a matter of fact, the increase of sedimentation volumes was roughly proportional to the increase of adsorbate concentration in the solution.

The series of sedimentation volumes of rutile in various solvents, in the presence of stearic acid, indicated that there is no direct relationship between the activity of the adsorbate in the solution and the corresponding sedimentation volume. The sedimentation volume is influenced by the amount adsorbed, and the type of adsorbate, that is, the type of functional group. The activity of an adsorbate can enter the picture only in this respect, that it has some bearing on the viscosity of the solute.

In Figs. 12 and 13 two points warrant mention; the first being the apparent increase in sedimentation volume with a very small amount of adsorption. Similar peaks (maxima) were reported by *von Buzagh* (11) and by *Wolf* (12), and could be related to the opening up of aggregates formed during the ball milling of the pigment. The second point, and one which gives some support to this interpretation, is the marked increase in sedimentation volume observed after desorption of an octadecylamine treated pigment. (Desorption was achieved by solvent extraction.)

The observations may be summarised as follows:

a. The sedimentation volumes of titania were lowest at adsorption values corresponding to the near-monolayer formations by any particular adsorbate on relevant adsorption areas.

b. The sedimentation volumes indicated that the efficiency of polar organic compounds as dispersing agents (dispersing effect being measured as a decrease in sedimentation volume) depends on the length of the non-polar chain, and on the type of polar group; acids and amines being more effective in this titania sample than alcohols, esters being very ineffective. These may be related to the sizes of the relevant "active areas" on titania surface.

c. The sedimentation volumes were found to be dependent on the number of polar molecules adsorbed onto rutile surface; the activity of an adsorbate can enter the picture in this respect that it is related to the viscosity of the solution.

d. The sedimentation volume curves resembled mirror-like images of the adsorption and adsorption-desorption curves and gave

thus an instantaneous indication of the distribution of adsorbates.

(ii). *The effect of solvent and solubility of adsorbates*

With solvents of low or intermediate polarity it would be expected that the adsorption behaviour of adsorbates will depend on their activities; these being measured as a ratio of concentration in supernatant, to the concentration at saturation. The use of activities, instead of concentrations, was suggested previously by *Ferguson* (13), and the effect of activity as a factor in adsorption was reported subsequently by *Trim* and *Alexander* (14), and furthermore by *Guastalla* (15) and *Waksmundzki* (16).

When activities were plotted against the amount adsorbed, the isotherms for a particular adsorbate in various solvents were nearly identical. This appears to be closely followed in the case of octadecyl alcohol as shown in Fig. 8, less well in the case of stearic acid (Fig. 6). In the latter case the behaviour of the acetone solutions may be influenced by traces of moisture in the solvent.

Table 6

Saturation Concentrations of Some Long-chain Polar Compounds in the Presence of Lower Homologues

Solutions in petroleum ether, at 25° C

Long-chain compound	Lower homologue	Molar ratio	Saturation concentrations in g. per 100 cc of total volume	in g. per 100 cc of petr. ether
Stearic acid	butyric acid	1:1	18.9	32.9
Stearic acid	butyric acid	1:10	40	ca. 200
Octadecyl-amine	butyl-amine	1:1	70	ca. 900
Octadecyl-amine	butyl-amine	1:10	—	∞

The solvent effect, and therefore the influence of solubility of adsorbates, was found to be quite different in systems containing, apart of long-chain adsorbate, a short-chain homologue. It was observed (in adsorption-desorption experiments) that the ratio of the adsorbed amounts in binary and ternary systems of homologous polar compounds was always nearly the same as the ratio of their concentrations in the solutions. Thus, when a part of stearic acid was replaced by an equimolar amount of butyric acid, or when the ratios used were 1:10, or 1:100, the ratios of concentrations in the supernatant were found to be the same as on the titania surface. It was rather astonishing in this respect, that as adsorption was found to be a function of activity, the long-chain and short-chain compounds could be expected to be adsorbed in different amounts. However, the determination of saturation concentrations (Table 6) of stearic acid in the presence of butyric acid, and octadecylamine in the presence of butylamine, etc., indicated an enormous increase in the solubility of long-chain compounds in the presence of lower homologues. This increase, in some cases, is so high, that activities may be disregarded and the actual molar concentrations used.

These observations may be summarised as follows:

a. If the amount adsorbed from a solvent is plotted against the activity of the adsorbate in that solvent, the resulting adsorption isotherms of this adsorbate in various solvents are identical or nearly identical.

b. The surface coverage, in the case of a number of polar compounds of *one and the same* homologous series being adsorbed simultaneously, will depend on the total concentration of the present polar compounds. The ratio of the adsorbed amounts will be the same as the ratio of activities of the species in the solution.

c. Due to the increase in solubility of the long-chain compounds in the presence of lower homologues, the molar concentrations may be used instead of activities, as a first approximation.

(iii). *Influence of the nature of the adsorbate molecules*

The forces chiefly responsible for adsorption would be expected to arise from the interaction between the solid surface and the dipole of the adsorbate molecules, the hydrocarbon tail having little effect (7).

The present data clearly indicate the importance of the nature of the polar head group, both the shape of the adsorption isotherm, saturation concentration on titania surface, and the dispersing effect varying with different groups.

Of the compounds studied the acids in particular show two unusual features, concerned respectively with the rates of attainment of adsorption equilibrium, and the influence of temperature on the adsorption rate.

Adsorption equilibrium, on the basis of ordinary diffusion theory, would be expected to be effectively complete within, at most, a few minutes for solvent viscosities and rate

of mixing used in the present study. This is actually true for compounds other than fatty acids, which, as previously pointed out, required times of up to four days. It was formerly suggested by some workers (17, 18) that a part of fatty acids adsorbed onto polar surfaces may be actually chemi-sorbed, remaining part being physically adsorbed. This was implied by difficulty of desorption of fatty acids. The desorption studies described in this paper, however, indicate that the difficulties encountered in desorption by dilution are due to the shape of isotherm (Fig. 18), whereas desorption by lower homologues is practically instantaneous. Actually, during desorption processes by a lower homologue, two simultaneous phenomena take place: firstly, the long-chain compound is desorbed by a short-chain one, and secondly, the total amount of polar compounds adsorbed is in a certain to the total amount present in the solution.

However the above discussion may explain the difficulty of total desorption of stearic acid, it does not explain the time and temperature effects. These could be explained either by a hypothesis, that a small amount of acids is, after all, chemisorbed, or, alternatively, that desorption of some amount of moisture, or displacement of some amount of moisture on titania surface, takes place. An increase of the rate of adsorption with temperature increase may be due to higher rate of chemisorption, or higher rate of diffusion. The problem is still open, and will be returned to in the Part II of this paper.

At the moment, however, following observations may be recorded:

a. The adsorption of polar organic molecules onto titania surface was found to be reversible, desorption being possible by dilution with solvent or by displacement with lower homologues.

b. Some anomalous behaviour was observed in respect to fatty acids. However it might be explained by small fraction of fatty acids taking part in surface reaction, it appears to be contradicted by an instantaneous and total desorption with a lower homologue.

c. Adsorption isotherms of various homologues series differed in the rate of adsorption, initial slope, and surface saturation.

d. Adsorption isotherms of polar compounds were found to be characteristics of the polar group of the adsorbate and were identical, or nearly identical, for a homologous series when plotted against activities.

e. In systems where only compounds of one homologous series were present, there was no preferential adsorption of long-chain compounds; the long-chain adsorbates may be desorbed by short-chain adsorbates of the same homologous series, and vice versa.

f. The shape of the adsorption isotherms does change slightly with the temperature of adsorption, although the surface saturation values remain constant for particular type of adsorbate.

(iv). *Influence of the solid surface*

The solid surfaces here were not extensively varied, but it is clear from the data contained in Figs. 19, 20, 21, that even such variations have considerably influenced the adsorptive behaviour. The fact that a brief and a relatively mild HCl wash could reduce the adsorption of stearic acid and octadecylamine, increasing simultaneously adsorption of octadecyl alcohol, suggests the sensitivity of solid surfaces on the presence of soluble ions, reactive oxides, etc.

The changes in the content of such ions and oxides on titania surface would influence the position and frequency of "active points" on titania surface.

It was attempted to elucidate the latter from the respective isotherms of cholesterol and octadecyl alcohol. It is of interest that the amounts of cholesterol and octadecyl alcohol adsorbed at saturation (0.025 and 0.044 millimols/g. rutile, respectively), are in ratio close to that expected on the basis of their cross-sectional areas as found from monolayer measurements on water (38 and 20 $Å^2$, respectively). It is possible to design graphically the picture of idealized solid surface, where the active points are accommodated in such a way, that no interference between the molecules of smaller species takes place; however, the distance between the active points is small enough to prevent adsorption of cholesterol on all of them. As may be observed from Fig. 22, cholesterol molecules cannot be adsorbed on all active points, the intermediate rows of active points remaining unoccupied however shielded by umbrella-like molecule of cholesterol.

This idealized picture, corresponding to experimental data, suggests that the active points for particular polar groups, are arranged not in a random way, but form some coherent patches on the mosaic of the surface.

It is realized that to draw conclusions, similar experiments should be performed for

large and small adsorbates of other polar types.

Conclusions

Some relationships were elucidated between adsorption of polar compounds on titania and sedimentation volumes of this titania effect of solvent, and the effect of various polar groups of adsorbates.

These relationships will be followed in the Part II into systems of binary and ternary adsorbates of various polar groups, with a special consideration of gelation (hydrogen bondings) phenomena, after which description, the final conclusions will be given.

Acknowledgments

I gratefully acknowledge the friendly help, advise and guidance of Professor *A. E. Alexander*, of University of Sydney.

I am indebted to the Directors of B. A. L. M. Paints Pty. Ltd., and to the Directors of Taubmans Industries Limited, for support of these researches and sponsorship.

Thanks are also due to Mr. *L. Rannit* for carrying out the spectrographic analyses, and to Mr. *V. Pickles* for the electron micrographs of rutile.

Summary

The study of adsorption of single and homologous polar compounds on titania was carried out in various solvents, including benzene, petroleum ether, acetone, diethyl ether and ethyl acetate. The adsorption behaviour of adsorbates, such as stearic acid, octadecylamine, octadecyl alcohol, palmitic acid, etc., was found to be directly related their solubilities, and therefore *activities*, the latter being measured as the ratio of supernatant concentration to the concentration at saturation. Analysis of long-chain compounds were carried out by means of surface techniques, that is using *Langmuir* trough and surface balance.

No preferential adsorption of higher molecular weight compounds was noticed, and the adsorption was found to be reversible. Adsorption isotherms of various homologous series differed in the rate of adsorption, initial slope, and surface saturation. However, in all cases, only a monolayer, or nearly a monolayer was formed. There is no doubt that even at saturation solubilities in the supernatant, (activity near unity), only a monolayer, and not a multilayer formation takes place. The limitations of monolayer structure will be discussed further in the Part II with respect to various "active areas" on rutile surface.

An intimate relationship was observed between sedimentation volumes of titania and the amount and type of polar compounds adsorbed onto rutile surface. The desorption of long-chain compounds by short-chain compounds of the same homologous series was visibly followed by the changes in sedimentation volumes. In all cases the sedimentation curves and the adsorption isotherms formed pairs of nearly "mirror-like" images.

Even a slight chemical treatment of rutile surface caused vast difference in the adsorption patterns; the shape of the adsorption isotherm changed, and the surface saturation concentrations of various adsorbates were either much lower or higher than before treatment.

Some speculations are made concerning the positions of "active points" on rutile surface.

Zusammenfassung

Das Studium der Adsorption von einfachen und homologen polaren Verbindungen an Titanweiß wurde in verschiedenen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Aceton, Diäthyläther und Äthylacetat durchgeführt. Das Adsorptionsverhalten von Adsorbaten, wie Stearinsäure, Octadecylamin, Octadecylalkohol, Palmitinsäure etc., war eine direkte Funktion ihrer Löslichkeiten und daher ihrer Aktivitäten.

Die letzteren wurden als das Verhältnis von Konzentration in der klaren Lösung zu der Konzentration bei der Sättigung bestimmt. Die Analyse langkettiger Verbindungen wurde unter Zuhilfenahme der Grenzflächentechnik (*Langmuir*-Waage) durchgeführt.

Keine bevorzugte Adsorption von höheren molekularen Verbindungen wurde festgestellt; die Adsorption ist reversibel. Adsorptionsisothermen verschiedener homologer Serien waren unterschiedlich im Grad der Adsorption, dem ursprünglichen Anstieg („slope"), und der Oberflächensättigung. Jedoch wurde fast in allen Fällen fast nur eine monomolekulare Schicht ausgebildet.

Es besteht kein Zweifel, daß selbst bei gesättigter Lösung in der überstehenden Flüssigkeit (Aktivität nahe eins) sich nur eine monomolekulare Schicht und nicht eine Multischicht bildete. Die Beschränkung auf die monomolekulare Struktur wird ausführlicher in Teil II besprochen, besonders in Hinsicht auf die verschiedenen aktiven Gebiete der Oberfläche des Titanweißes.

Ein enger Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen von Titanweiß und dem Betrag und Typ von polaren Verbindungen, die am Titanweiß adsorbiert werden, ist zu beobachten. Die Desorption langkettiger Verbindungen durch kurzkettige Verbindungen aus derselben homologen Reihe konnte durch Veränderungen im Sedimentvolumen festgestellt werden. In allen Fällen bilden die Sedimentationskurven und Adsorptionsisothermen nahezu spiegelbildliche Kurvenpaare. Selbst eine geringfügige chemische Behandlung der Titanweißoberfläche rief große Unterschiede im Adsorptionsbild hervor; die Gestalt der Adsorptionsisotherme wurde geändert, und die Oberflächensättigungskonzentration verschiedener Adsorbate war entweder viel niedriger oder höher als vor der Behandlung.

Verschiedene Überlegungen hinsichtlich der Lage und Verteilung der aktiven Zentren auf der Titanoberfläche sind aufgezeigt.

References

1) *Hutchinson, E.*, Trans. Faraday Soc. **42**, 439 (1946).

2) *Cook, E. L.* and *N., Hackerman*, J. Phys. Coll. Chem. **55**, 549 (1951).

3) *Crisp, D. J.*, J. Colloid Sci. **11**, 356 (1956).

4) *Kipling, J. J.* and *D. B. Peakall*, J. Chem. Soc. **1956**, 4828.

5) *Hackerman, N.* and *A. H. Roebuck*, Ind. Eng. Chem. **46**, 1481 (1954).

6) *Smith, H. A.* and *R. M. McGill*, J. Phys. Chem. **61**, 1025 (1957).

7) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **155**, 121 (1957).

8) *Alexander* and *Johnson*, Colloid Science (Oxford 1949) chaps. 19 and 21.

9) *Dintenfass, L.*, J. Oil and Col. Chem. Assoc. **41**, 125 (1958).

10) *Wolf, K. L.* and *D. Kuhn*, Angew. Chemie **63**, 277 (1951).
11) *von Buzagh*, Colloid Systems (London 1937).
12) *Wolf, K. L.*, Dtsch. Farben-Z. 377 (1955).
13) *Ferguson, J.*, Proc. Roy. Soc. London B **127**, 387, 1127 (1939).
14) *Trim, A. R.* and *A. P. Alexander*, Symp. Soc. Exper. Biol. No. 3, 111 (1949).
15) *Guastalla, J.*, J. Colloid Sci. **11**, 623 (1956).
16) *Oscik, J.* and *A. Waksmundzki*, Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska **9**, AA, 9 (1954).
17) *Kipling, J. J.* and *D. B. Peakall*, J. Chem. Soc. **1957**, 834.
18) *Bordeaux, J. J.* and *N. Hackerman*, J. Phys. Chem. **61**, 1323 (1957).

From the Research Laboratories, Dept. Physical Chemistry, School of Chemistry, New South Wales University of Technology, St. Peters, N. S. W. (Australia)

A Study of Adsorption and Sedimentation in Titania Suspensions

Part II. Binary and Ternary Systems of Adsorbates with Differing Polar Groups*)

*By Leopold Dintenfass***)*

With 17 figures and 2 tables

(Received July 30, 1958)

Introduction

In the present investigation, which represents a continuation and extension of the formerly reported studies (1, 2), a single sample of rutile titanium dioxide has been used throughout, and the adsorption of binary and ternary systems of polar adsorbates, including fatty acids, amines, alcohols and soaps, were examined in various solvents over a range of concentrations.

The following study is believed to be quite unique in its scope.

Experimental

Materials

Pigments, solvents and polar compounds used in this investigation are the same as described in the Part I.

Additionaly, two soaps were used. Lead octoate was supplied by *H. Slades* Co. Ltd. Magnesium oleate was prepared in this laboratory by refluxing magnesium oxide and equimolecular amount of oleic acid in benzene, using a *Dean-Stark* apparatus to effect water removal. Complete solution of the magnesium oxide did not take place, and after filtration and vacuum removal of benzene, with subsequent dilution in petroleum ether, it was found that for every molecule of Mg oleate there were 2.3 molecules of free oleic acid present.

Methods

The analysis of long-chain adsorbates was carried out on *Langmuir* trough using surface techniques, as described formerly. However, in case of soaps, the following methods of analysis were devised:

An analysis of the sample on the *Langmuir* trough was carried out on a highly acidic substrate, where instantaneously the Mg oleate was converted into magnesium sulphate and free oleic acid. Thus, in the monolayer there was present oleic acid both from the Mg oleate and from the "free" oleic acid, present already in the original sample.

Two methods were used. In the first method of analysis is was assumed that the adsorption of the "free" oleic acid followed the previously established patterns of adsorption for acids, and that this was not influenced by the presence of Mg oleate. This is illustrated by the following example:

Example A. The initial concentration of polar adsorbates per 10 cc of solution, in petroleum ether:

Adsorbate	Conc. in millimols	Conc. in molecules
Mg oleate	0.01	0.6×10^{19}
"Free" oleic acid	0.023	1.38×10^{19}

As can be calculated from the formerly obtained isotherms, the adsorption of oleic acid from a system containing only oleic acid of concentration 1.38×10^{19} molecules per 10 cc, will be equal to 1.2×10^{19} molecules per 1 g. of rutile. Thus, in the solution (supernatant) remained only 0.18×10^{19} molecules of oleic acid. Now, after spreading a monolayer from the sample of supernatant liquid, it was found that the total amount of oleic acid present was equal to 0.58×10^{19} molecules per 10 cc, the amount comprising both the "free" oleic acid and the Mg oleate (calculated as oleic acid). The following balance can be made:

The original amount of oleic acid:

i. "free" oleic acid	1.38×10^{19}
ii. oleic acid from Mg oleate	1.20×10^{19}
Total:	2.58×10^{19}
Amount remaining after adsorption, in 10 cc of supernatant:	0.58×10^{19}
Amount adsorbed per 1 g. of rutile	2.00×10^{19}

The latter amount is composed of:

i. adsorbed "free" oleic acid	1.20×10^{19}
ii. adsorbed Mg oleate, expressed as oleic acid	0.80×10^{19}

The above method assumed the independent adsorption of Mg oleate and oleic acid. This is justified as by former study (1), as by other following data.

A second analytical method for determining the Mg oleate adsorption was developed, in which the ad-

*) This paper is based on M. Sc. Thesis.

**) Present adress: Taubmans Industries Limited, St. Peters, N. S. W., Australia.

sorption of Mg oleate and "free" oleic acid was carried out in the presence of 100–200 times greater molar concentration of butyric acid. As the ratio of the number of molecules of each acid adsorbed onto rutile surface is proportional (1, 2) to the ratio of their concentrations in the solution, the amount of oleic acid adsorbed will be practically nil. The analysis is now simplified because the concentration of "free" oleic acid can be considered *constant* in the solution during the adsorption process, and butyric acid being water-soluble does not interfere with the surface analysis. After spreading a monolayer from the sample containing Mg oleate, "free" oleic acid and butyric acid, the insoluble part consists of the *known* amount of "free" oleic acid, plus an unknown amount of oleic acid from hydrolyzed Mg oleate. The following example illustrates this method.

Example B. The original rutile suspension in petroleum ether (1 g. of rutile, and 10 cc of petroleum ether) contained the following amounts of adsorbates:

Adsorbate	Conc. in millimols	Conc. in molecules
Mg oleate	0.0065	0.39×10^{19}
"Free" oleic acid	0.0150	0.90×10^{19}
Butyric acid	3.0	180.0×10^{19}

From monolayer analysis, the concentration of the oleic acid present in the supernatant liquid was found to be 1.0×10^{19} molecules per 10 cc. This is comprised from the known, constant, free oleic acid amount of 0.90×10^{19} molecules, the balance of 0.10×10^{19} molecules of oleic acid being due to Mg oleate. Therefore, the amount of Mg oleate in the supernatant was equal to 0.05×10^{19} molecules per 10 cc, and the amount adsorbed (by substraction) was equal to 0.34×10^{19} molecules per 1 g. of rutile.

Using the *butyric* method, it was found that the equilibrium of adsorption for Mg oleate is obtained in 2 minutes (Fig. 1). It has to be remembered that the rate of adsorption of acids does not influence the above results; in any case, only butyric acid is adsorbed, oleic acid remaining in the solution.

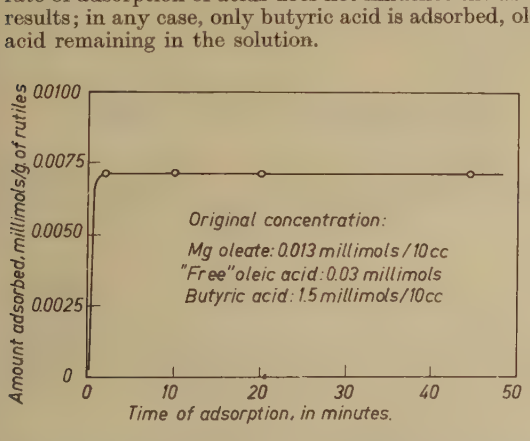


Fig. 1. Rate of adsorption of magnesium oleate from petroleum ether, in the presence of an excess of butyric acid

Using the first method (*A*) to cross-check the results obtained by the second method (*B*), it was observed that the adsorption rate of oleic acid can be followed by analysis, the Mg oleate adsorption taking place within 2 minutes, and the free oleic acid adsorption requiring ca. 20 hours. Thus, the *rate of adsorption* of oleic acid was of the same order both in the presence and in the absence of Mg oleate.

An objection to the "butyric acid method" can be envisaged on the grounds that the butyric acid could interact with Mg oleate, forming Mg butyrate. However, it was demonstrated experimentally that the solution of Mg oleate in petroleum ether was completely stable in the presence of larger amounts of butyric acid.

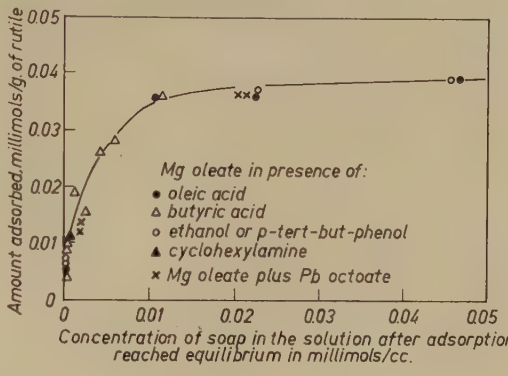


Fig. 2. Adsorption isotherm of magnesium oleate and lead octoate, from petr. ether, in the presence of acids, alcohols, phenols and amines

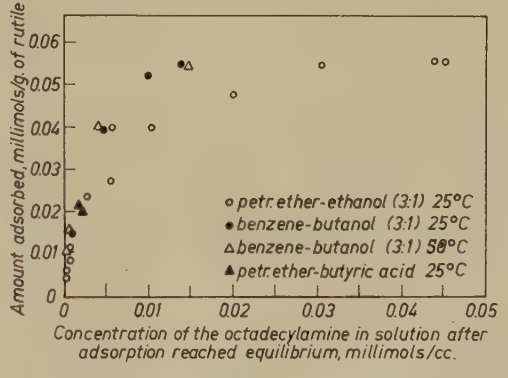


Fig. 3. Adsorption isotherm of octadecylamine in presence of short-chain alcohols and acids

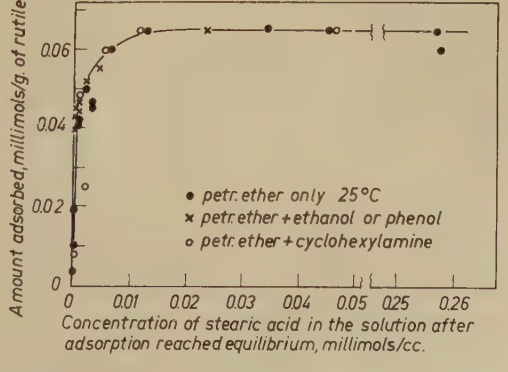


Fig. 4. Adsorption isotherm of stearic acid from petr. ether in presence of soluble alcohol, phenol and primary amine

Results

In a way, some binary systems of polar compounds of differing polar groups were investigated already in the Part I. Thus, the adsorption of stearic acid and octadecyl alcohol from acetone, ethyl ether and ethyl acetate, and the adsorption of octadecylamine from petroleum ether/ethyl alcohol, and benzene/butyl alcohol systems, have to be counted as binary systems containing one long-chain and one short-chain polar adsorbate of differing polar group.

The adsorption techniques of such binary systems, as well as analytical techniques, did not present any experimental difficulties. Quite contrary, due to increased solubility of long-chain compounds in the presence of short-chain compounds, gelation and precipitation phenomena could be avoided.

A series of experiments included the adsorption of stearic acid in the presence of ethyl alcohol, butyl alcohol, para-tertiary-butyl phenol, cyclo-hexylamine, etc., the adsorption of octadecylamine in the presence of alcohols and short-chain acids, the adsorption of octadecyl alcohol in the presence of butyric acid, and the adsorption of oleic acid in the presence of lead octoate. See Figs. 2, 3, and 4.

The adsorption data indicated quite an independent adsorption of long-chain compounds, from that of the short-chain compounds of differing polar group, no competition for surface adsorption taking place.

Thus, for example, oleic acid was adsorbed in the presence of 100 times greater concentration of propylamine, the oleic acid isotherm being identical to that of a pure oleic acid system. Similarly, the adsorption of stearic acid was not influenced by the presence of cyclohexylamine, in amounts 20 till 200 times greater that the one of stearic acid.

The effects of the binary adsorbate systems on sedimentation volumes of rutile are illustrated by Figures 5 and 6. The binary adsorbate systems, in which both adsorbate were water-soluble, were followed by the change in sedimentation volumes, in Figs. 7, 8, and 9.

The other binary systems are discussed in two groups, the first dealing with soaps, and the second with multiple systems of other long-chain compounds.

i. *Adsorption of Mg oleate*

One of the most important systems investigated was the adsorption of magnesium oleate. Due to the presence of "free" oleic acid, acting as peptiser for soap, the system is a typical binary adsorbate.

Adsorption of Mg oleate was carried out in petroleum ether, ethyl ether, acetone and ethyl acetate (Table 1). As well, adsorption of Mg oleate was carried out in presence of larger amounts of oleic acid, butyric acid,

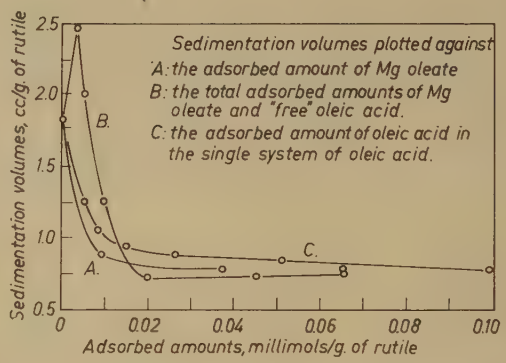


Fig. 5. Sedimentation volumes of rutile from solutions of magnesium oleate (*A*, *B*), and oleic acid alone (*C*)

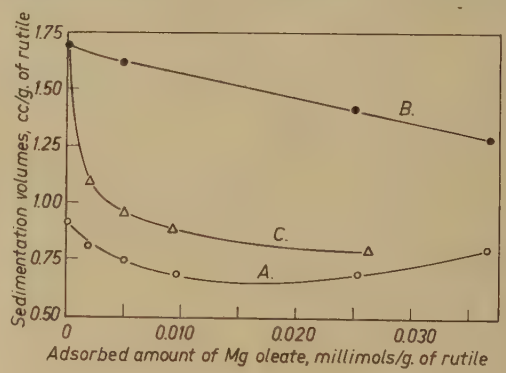


Fig. 6. Sedimentation of rutile from magnesium oleate solutions in the presence of big excess of oleic acid (*A*), propionic acid (*B*), propylamine (*C*)

ethyl alcohol, para-tertiary-butyl phenol, cyclohexylamine and lead octoate (Fig. 2). Some variation in the adsorption data in the first series is due to the changes in solubility of Mg oleate in various systems.

The next step in the soap investigation was the adsorption of Mg oleate in the presence of Pb octoate. Pb octoate, being soluble (in low amounts) on acid substrates, does not remain in the monolayer, and thus, it is possible to follow the changes in the concentration of Mg oleate by the formerly described techniques. Such binary soap systems contained actually a quintette of polar compounds: two soaps, and three

acids; the latter being oleic, octoic and butyric acid. The butyric acid was present as the "butyric acid" method of analysis was employed.

Table 1
Adsorption of Mg oleate in various solvents

Solvents	Original conc., millimols/10cc	Amount adsorbed, millimols/g.	Concentration of Mg oleate in the supernatant liquid, millimols/cc
petroleum ether	0.018	0.013	0.0005
ethyl acetate	0.018	0.0077	0.00103
ethyl ether	0.018	0.013	0.0005
acetone	0.018	0.0097	0.00083

Analogous to previously observed adsorption patterns, the soaps appeared to be adsorbed on one and the same area. However, this subject was not followed here at such detail as in the former study (1). The following Table 2 represents some data on adsorption of binary soap system.

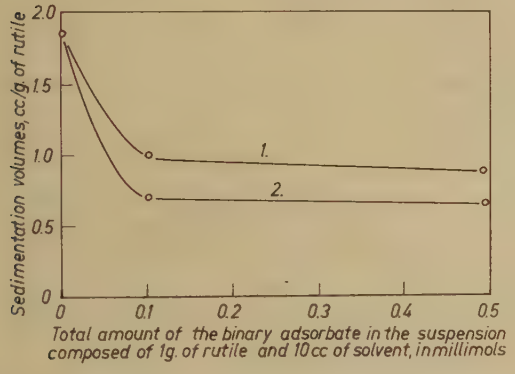


Fig. 7. Sedimentation volumes of rutile from petroleum ether solutions of: 1. propylamine + butanol (1:1), and 2. propylamine + octyl alcohol (1:1)

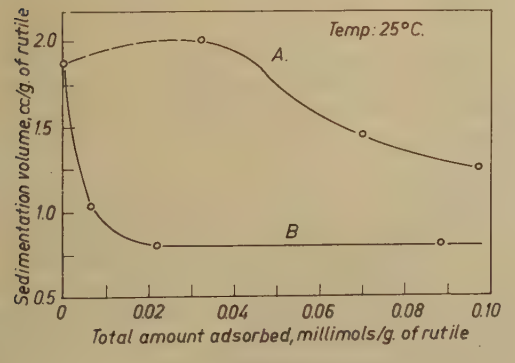


Fig. 8. Sedimentation volumes of rutile from binary systems: A-propionic acid + propylamine (1:1), and stearic acid + octadecylamine (10:1)

The data relating adsorption and sedimentation volumes are given in Figs. 5 and 6. Both, Mg oleate and Pb octoate, were found to be very effective dispersing agents for rutile. The highest degree of dispersion (i. e. the lowest sedimentation volume) was observed in systems containing Mg oleate and an excess of oleic acid; most likely, this excess of oleic acid prevented soap precipitation which takes place when solution is denuded of oleic acid, acting as soap peptiser.

When Mg oleate was used in conjunction with short-chain polar compounds, sedimentation volumes differed according to the type of polar compound (Fig. 6).

ii. *Other binary and ternary adsorbata systems containing two long-chain polar compounds*

Other binary and ternary systems included: (1). octadecylamine + stearic or palmitic acid; (2). octadecylamine + octadecyl alcohol; (3). octadecyl alcohol + stearic or palmitic acid; (4). octadecylamine + stearic or palmitic acid + butyl alcohol; (5). octadecylamine + octadecyl alcohol + propionic acid; (6). octadecyl alcohol + stearic or palmitic acid + propylamine.

The distinguishing feature between the ternary and binary systems was the ease of experimental procedure in the case of ternary systems, and the number of difficulties encountered in the binary systems.

The difficulties in binary systems were caused by gelation and aggregation phenomena resulting from some type of dipole interactions. Thus, it was observed that very strong gels are formed in binary systems of stearic acid and octadecylamine. However, these gels were easily broken, and mobile solutions formed, after addition of ca. 5% of absolute alcohol.

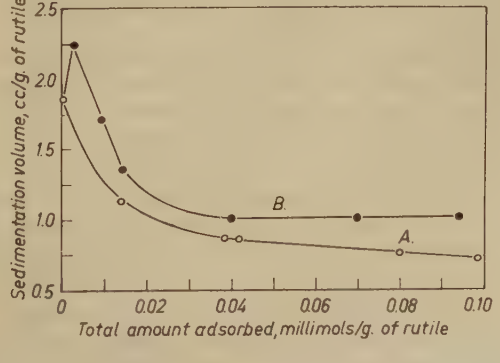


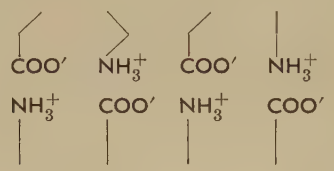
Fig. 9. Sedimentation volumes of rutile from binary systems: A—stearic acid + octadecyl alcohol (1:1), and B—caprylic acid + octyl alcohol

Table 2

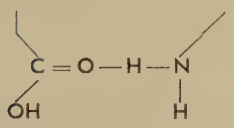
Adsorption from binary soap system
(Analysis by "butyric acid method")

Experiments No.:	No. 1	No. 2.	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Original concentration of Mg oleate, millimols/10 cc.	0.010	0.010	0.010	0.0059	0.0059	0.0059
Original concentration of Pb octoate, millimols/10 cc.	—	0.025	0.250	—	0.025	0.250
Concentration of butyric acid, millimols/10 cc.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
% of adsorbed Mg oleate	57%	28%	14%	90%	40%	19%
Amount of Mg oleate adsorbed on rutile, millimols/g.	0.0057	0.0028	0.0014	0.0053	0.00236	0.00112
Amount of Pb octoate adsorbed on rutile, millimols/g. (calculated)	—	0.007	0.035	—	0.010	0.0474
Total amount of soaps adsorbed on rutile, millimols/g.	0.0057	0.0098	0.0364	0.0053	0.01236	0.04852

The gelatine of palmitic acid—octadecylamine, and stearic acid—octadecylamine systems in benzene could be due to hydrogen bondings. The following structures were suggested (3):



or



The increase of the sedimentation volumes of rutile suspensions in such systems (Figs. 14 and 15) may be due either to enmeshing of pigment particles in the gel network, or, it may be due to the direct agglutination of pigment particles by gel formation on the pigment surface itself.

The analysis of the components of the binary systems presented quite a problem. It was considered originally that octadecylamine would dissolve on acidic (p_H 1) substrates, and stearic acid on alkaline (p_H 12) ones. However, the experiments clearly indicated that although octadecylamine is quite soluble (as the $—NH_2 \cdot Cl$) in water when dissolved in bulk, it is *not* soluble from the spread monolayer. Similarly, stearic acid and palmitic acid are *not* soluble even on highly alkaline substrates. In both cases the force-area curves were investigated at different time intervals, such as 5, 50, 500, and 1500 se-

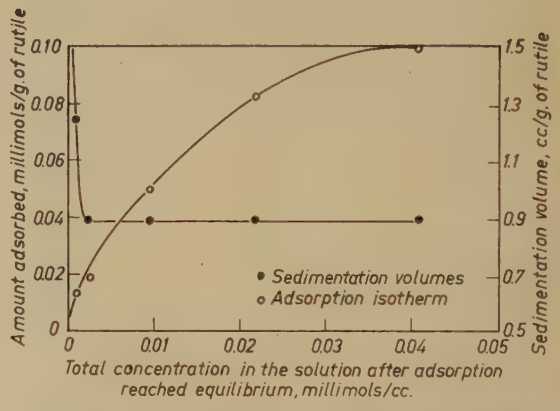


Fig. 10. Sedimentation volumes of rutile and adsorption isotherm of binary system: octadecyl alcohol + octadecylamine, from benzene, at 50°C

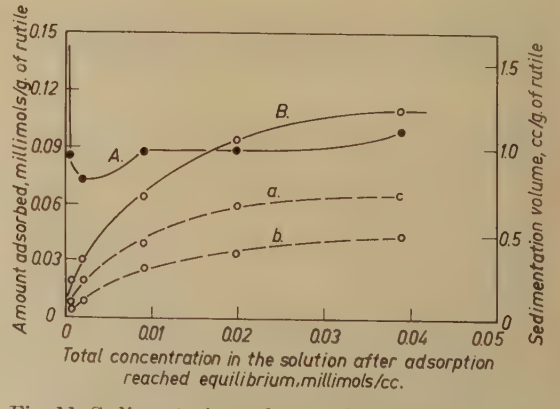


Fig. 11. Sedimentation volumes of rutile and adsorption isotherms of binary system: palmitic acid + octadecyl alcohol, from benzene, at 50°C. A: sedimentation volumes curve; *B*: total adsorption isotherm; *a*: adsorption isotherm of palmitic acid, estimated; *b*: adsorption isotherm of octadecyl alcohol, estimated

conds, varying the initial concentrations of the aforementioned polar compounds. The results clearly indicated the insolubility of these polar compounds in water substrate.

Therefore, the analysis of binary systems could have been carried out only on the total amount, the isotherms obtained being the ones for binary systems in whole. It was pos-

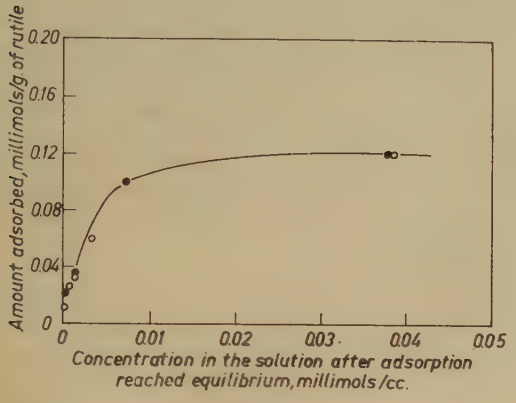


Fig. 12. Simultaneous adsorption of palmitic acid and octadecylamine (1:1) from benzene-butanol (3:1), at 25°C (circles) and 50°C (dots)

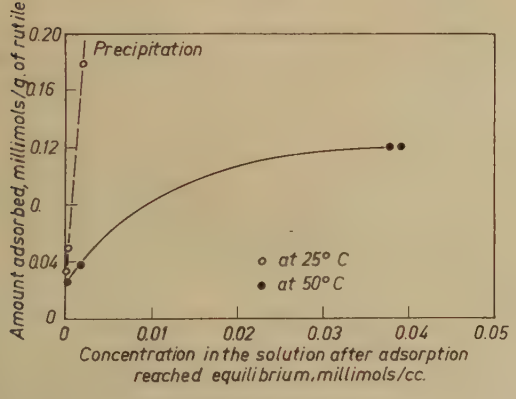


Fig. 13. Adsorption isotherms of the binary adsorbate system: palmitic acid + octadecylamine, from benzene

sible, however, to deduce the adsorption isotherms of the components (Fig. 11). [The analysis by chemical methods, and not surface technique, was employed in the former study (1)].

In such binary and ternary systems, the sedimentation volume curves were found to be highly indicative of the behaviour and colloidal structure of the components. It was possible to deduce from the values of sedimentation volumes whether the long-chain adsorbates were in the solution, or if they were precipitated or aggregated; or if any impurity interfered with adsorption.

The effect of precipitation of adsorbates on the pigment sedimentation volume may be judged from the following experiment: Two solutions, the first containing 0.1 millimols of stearic acid in petroleum ether, and the second containing the same amount of octadecylamine, were mixed; the total volume of the solution being 20 cc. The formed precipitate settled to volume of 4 cc. For comparison, may be mentioned, that the sedimentation volume of 4 cc corresponds to sedimentation volume of 2 g. of rutile in the absence of wetting agents, or ca. 5 g. of rutile in the presence of some efficient wetting agents.

Discussion

Adsorption from binary, ternary and higher systems of polar adsorbates indicates that no interference in the saturation values of surface adsorption takes place as a result of the simultaneous presence of polar compounds containing differing polar groups. Each of the polar compounds of particular polar groups is adsorbed independently and selectively. The only interference takes place in the supernatant, the dipole interactions causing changes in solubilities of various components, and therefore, changes in their activities. As a rough rule, the presence of short-chain polar compounds increases the solubility of long-chain polar compound; on the other hand, the presence of a number of long-chain compounds may cause decrease in solubility due to association phenomena.

The decrease of adsorption in gelled systems may be explained in two similar ways. Firstly, we can consider the approach by *Ward* and *Torday* (4) in that the adsorption depends entirely on the presence of the singlet species; therefore, an increase in aggregation or association phenomena decreases the activity of the adsorbate. Secondly, we could use the analogous behaviour of micelles at the air-water interface; the negative adsorption, due to the formation of micelles, was considered by *Alexander* (5), and *Moilliet* and *Collie* (6).

The adsorption of polar compounds leads to the formation of a monolayer on the rutile surface, this monolayer being, most likely, composed from patches of partial monolayers formed by polar compounds of particular functional groups.

Two problems appear to be of foremost interest; firstly, to discuss the nature of the adsorption isotherm, and secondly, to discuss the nature of polar adsorption.

i. *The adsorption isotherm*

The adsorption isotherm appears to be *Langmuir*ian one, the adsorbed polar compounds forming a monolayer on the "active" areas corresponding to the polar group of the adsorbate. Every single active area can be considered to be homogeneous and may be treated as *Langmuir*ian area.

The adsorption isotherm for a single polar compound is thus as follows:

$$C_a = \frac{C_\infty \cdot k' \cdot c'}{1 + k' \cdot c'} .$$

The adsorption isotherm in a homologous series, for a binary system:

$$C_a = \frac{C_\infty \cdot k' \cdot c'}{1 + k' \cdot c' + k'' \cdot c''}$$

$$C_b = \frac{C_\infty \cdot k'' \cdot c''}{1 + k' \cdot c' + k'' \cdot c''} ,$$

where:

C_∞: surface saturation concentration for relevant area
C_a, C_b: adsorbed amounts of compounds a and b, respectively
c', c'': concentration of compounds a and b in the solution
k', k'': coefficients.

According to *Crisp* (7) the relation between the fractions of the surface occupied by polar compounds a and b, in a binary homologous series, is related to the concentration and adsorption constants as follows:

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{\theta_a \cdot C''}{\theta_b \cdot C'}$$

where:

θ_a, θ_b are the occupied surface fractions
K_a, K_b coefficients.

It is, however, seen from this work, that the ratio of occupied surface fractions in a binary system of homologous polar compounds may be obtained from the ratio of their activities:

$$\theta_a / \theta_b = A' / A'' ,$$

where: A' and A'' are the respective activities.

When solubilities of the long-chain compounds may be neglected, as in the cases when appreciable amounts of lower homologues are present, then the ratio of surface fractions may be given directly by the ratio of molar concentrations of the respective adsorbates:

$$\theta_a / \theta_b = c' / c''$$

or

$$C_a / C_b = c' / c'' .$$

When dealing with systems containing polar adsorbates of various functional groups, the adsorption isotherm may be presented as follows:

$$C_A = \frac{C'_\infty \cdot k' \cdot c'}{1 + k' \cdot c'} + \frac{C''_\infty \cdot k'' \cdot c''}{1 + k'' \cdot c''} + \cdots + \frac{C^n_\infty \cdot k^n \cdot c^n}{1 + k^n \cdot c^n} ,$$

where:

C_A total amount adsorbed
$C'_\infty, C''_\infty, \ldots, C^n_\infty$ surface saturation concentrations corresponding to various active areas
$c', c'', \ldots, c^n$ concentrations of polar compounds of differing polar groups in the solution
k', k'', k^n respective coefficients.

The total surface of rutile will be composed of a number of active areas, each of which may be, in turn, composed from a series of homogeneous patches.

The following types of active areas were identified on rutile surface: i. acid area; ii. alcohol and phenol (1) area; iii. primary amine area; iv. soaps area; v. esters area.

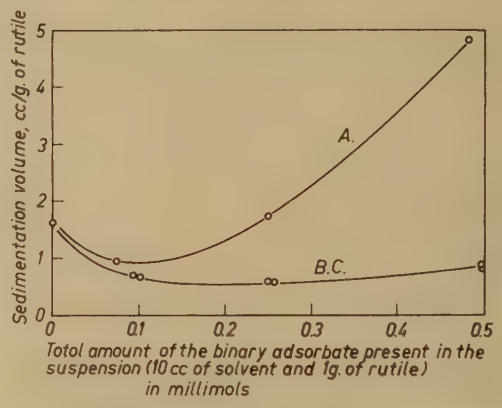


Fig. 14. Sedimentation volumes of rutile from benzene solutions of: *A*. stearic acid + octadecylamine (1:1), *B*. stearic acid + octadecyl alcohol (1:1), and *C*. octadecylamine + octadecyl alcohol (1:1). Temperature: 20 °C

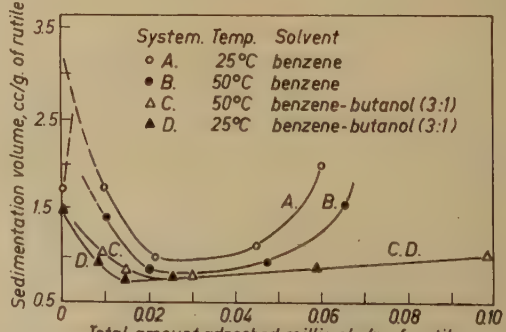


Fig. 15. Sedimentation volumes of rutile from binary solutions of palmitic acid + octadecylamine (1:1)

It would be not astonishing if some other areas would be located, such as ones corresponding to amides or nitro-groups. A problem may, of course, occur of a partial superimposition of such areas; however, this was not observed up till now in rutile systems.

The heterogeneity of rutile surface may be observed at a glance from graphs showing all isotherms simultaneously. When the adsorption isotherms are plotted as amounts adsorbed on the pigment surface against activity of the adsorbate, a set of straight lines is obtained, the slope and the intercept

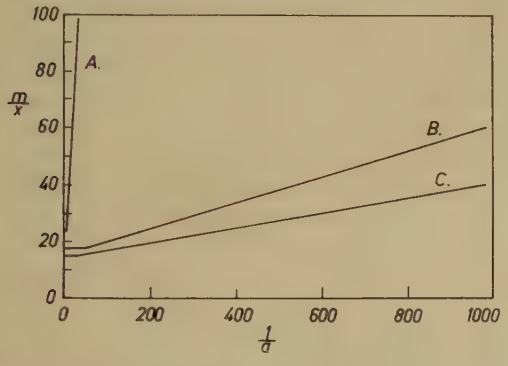


Fig. 16. Adsorption isotherms of alcohols (*A*), amines (*B*), and acids (*C*) on rutile. This is a *Langmuir*ian plot; however, activities are used instead of concentrations

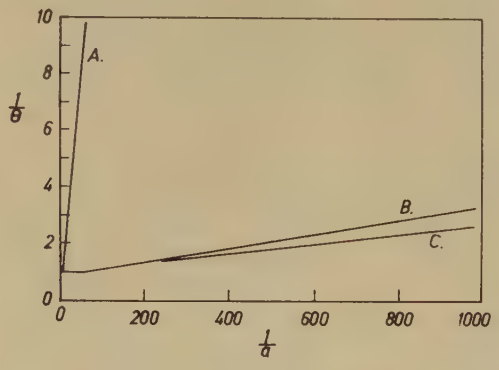


Fig. 17. Adsorption isotherms of alcohols (*A*), amines (*B*), and acids (*C*). a = activity; θ = occupied fraction of the respective "active area"

being different for adsorbates of differing functional groups. If, however, the plot is made of the fraction of *active* area of particular adsorbate, against the activity of the same adsorbate, the obtained picture shows a family of straight lines finishing in the same intercept (Figs. 16, 17). In the latter case the slope is no longer a function of the surface area of the pigment, but, it may be suggested, it is related to the nature and the value of forces existing in the interactions between the dipole of the adsorbate and the active centre of the adsorbent.

ii. *The nature of polar adsorption*

The heterogeneity of solid surfaces (8) has been demonstrated by the many phenomena of adsorption (9) and catalysis (10). There is now universal agreement (11, 12, 13) that, particularly in regard to catalytic power, most solid surfaces consist of patches of widely differing activity, ordinary surface reactions on solids probably occuring mainly at localized "active patches" on the surface, which may form only a small part of the whole surface. However, that which is an "active adsorbing patch" for one gas need not be necessarily an active patch for another (14), but the patches are found to be quite homogeneous within themselves (15). Different sets of active patches are suggested (16) as being responsible for different catalytic reactions.

The above could be foreseen, in general, from crystallographic structures. When a substance consists of more than one mineralogical component (17), the surface has a mosaic structure since the different compounds are exposed at various points on the surface. If the specimen is mineralogically uniform, its surface can still have different properties at various sites since it contains different crystallographic faces, edges, etc. The heterogeneity of single faces can be due to the presence of "jumps", "kinks", terraces (18), and "hill-and-valley" structures (19). Some workers have suggested the reason for deformations in the crystal lattice (20) as being due to: i. vacant lattice sites, ii. atoms or ions in the intersite positions, iii. ions with abnormal charge, iv. foreign atoms or ions. Even perfect crystals can spontaneously develop a network of surface cracks spaced about 100 atoms apart owing to contractions due to unbalanced forces at the surface (21).

The nature of adsorption would depend mainly on the energies involved. In the case of chemisorption we are dealing actually with surface reactions. The works of *Kipling* (22, 23, 24) showed that chemisorption itself may be divided into some subgroups. He distinguishes (25) on the one hand, dissociative chemisorption in which the adsorbed material splits into two parts on the solid surface, and on the other hand, non-dissociative chemisorption. However, no clear-cut categories may be distinguished in non-dissociative

chemisorption, and it is likely that there is a fairly continuous gradation in the strength of chemisorption (25).

The polar adsorption does not belong to dissociative type of chemisorption; the problem if it belongs or not to non-dissociative range of chemisorptions is problematic, however, the largest difficulty may be due to terminology. As clearly the polar adsorption phenomena are not of the surface condensation type, they have to be grouped somewhere between physical adsorption (surface condensation), and true chemisorption (surface reaction), remembering all the time that a spectrum of sorptions is likely to exist.

Therefore, a classification of polar adsorption as a special type of sorption may be visible, the following section showing its characteristics and peculiarities.

I. Reversibility of adsorption

Physical adsorption: readily reversible by pressure or temperature changes.
Polar adsorption: slowly reversible by dilution; rapidly reversible by desorption with homologous compounds; does not desorb with an increase of temperature, and is quite independent of temperature in the investigated region.
Chemisorption: usually irreversible.

II. Surface bonds

Physical adsorption: *van der Waals* dispersion forces; essentially this adsorption can be called surface condensation.
Polar adsorption: *Keesom* forces; dipole interaction.
Chemisorption: true valency bonds; the adsorption can be called surface reaction.

III. Specifity of bonds

Physical adsorption: non-specific; at sufficiently low temperature sorption (or actually, capillary condensation) takes place between any suitable surface and any gas.
Polar adsorption: specific; adsorption takes place only when the polar group of the adsorbate encounters a corresponding active area.
Chemisorption: specific; depends on the chemical affinity between the particular adsorbent's surface and adsorbate.

IV. Configuration of adsorbates on the surface

Physical adsorption: molecules are flat on the surface; a multilayer may be formed.
Polar adsorption: molecules are attached to the surface by their polar groups; a monolayer is formed.
Chemisorption: the chemisorbed molecules are an integral part of the surface; a "monolayer" is formed, on which other forms of sorption phenomena may take place.

V. Heats of adsorption

Physical adsorption: low.
Polar adsorption: medium.
Chemisorption: high.

In respect to the latter, the following has to be added. The numerical value of the heat of adsorption, in the case of polar adsorption, will depend on the type of adsorbate used and on the size of the adsorbent's active area corresponding to this particular adsorbate. As no particular active area covers the full surface of any pigment (the remaining surface being an inert matrix in respect to the relevant adsorbate) the heats of adsorption, measured on one adsorbent using one adsorbate of particular polar group, will differ from the heat of adsorption measured on the same adsorbent but using an adsorbate of differing polar group. Therefore, the total heat of adsorption, corresponding to the total surface of the adsorbate, should be a sum of heats of adsorption of all individual active areas.

It is evident that simultaneous physical and polar adsorption, or even a simultaneous chemisorption and other types of sorptions, may take place. While it is evident that polar adsorption can take place only when the active area of the adsorbent corresponds to the polar group of the adsorbate, it is not as clear that capillary condensation may take place on the top of the polar-adsorbed monolayer (26). As well it may be expected that polar compounds may be adsorbed "physically" on suitable non-polar surfaces, or even on polar, but not corresponding to the particular group, surfaces, by a mechanism of surface condensation.

One surface may be a host to chemisorption first, then to polar adsorption, and subsequently to physical adsorption. As well, different parts of the same surface may be hosts to various types of sorption phenomena, at different times, or even simultaneously. It is likely that, in extreme cases, one adsorbent and one adsorbate may interact in various sorption patterns on various parts of adsorbent's heterogeneous surface.

The above phenomena may cause a complexity of the problem of heats of adsorption. In some cases it may lead to peculiar shapes of heat-curves (27).

Therefore one has to be careful to remember that the measured values may be a sum of values due to different types of sorption phenomena.

Conclusions

The dual approach to the interfacial phenomena taking place in titania suspensions gave results which can be summarised under the following headings: a. the adsorption pattern, b. the sedimentation pattern.

a. The pattern of polar adsorption

1. The adsorption of polar organic molecules from non-aqueous solvents onto a rutile titanium dioxide surface was found to be reversible, desorption being possible by dilution (slow process) or by displacement with polar compounds of the same homologous series (rapid process).

2. If the amount adsorbed is plotted against the activity of the adsorbate in supernatant, the adsorption isotherms of this adsorbate in various solvents are identical or nearly identical.

3. Adsorption isotherms of polar compounds were found to be characteristic of the polar group, and were identical (or nearly identical) for a homologous series.

4. In systems where only compounds of one homologous series were present, there was no preferential adsorption of long-chain compounds; the long-chain polar compounds may be desorbed by the short-chain ones, and vice versa.

5. When a number of polar compounds of the same homologous series were present simultaneously, the ratio of the adsorbed amounts of various polar compounds on a surface was the same as the ratio of their activities, or nearly the same as the ratio of their molar concentrations in solution.

6. Adsorption isotherms of various homologous series differed in the rate of adsorption, initial slope, and the values corresponding to the surface saturation.

7. Polar compounds of various functional groups, such as soaps, acids, alcohols, esters, primary amines, were found to be capable of being adsorbed simultaneously and without interfering with each other in respect to surface adsorption; different degrees of interference may be, however, observed in the solution due to the dipole interaction and hydrogen bonding.

8. The time required for the adsorption to reach equilibrium was found to depend on the viscosity of the liquid and on the temperature; the time required is shorter at elevated temperature and at lower liquid viscosities.

9. The shape of the adsorption isotherm does change slightly with the temperature of adsorption, however the surface saturation value of the adsorbate remains constant.

10. A polar adsorbate is thought to form a monolayer on its corresponding active area; a complete monolayer formation on rutile surface would require the use of a number of polar compounds with various polar groups, as the rutile surface appears to consist of a number of specific active areas.

11. The problem of simultaneous sorption phenomena, including chemisorption, polar adsorption, and physical adsorption should be further investigated.

b. The sedimentation pattern

1. The sedimentation volumes of rutile were lowest at adsorption values corresponding to the near-monolayer formation by any particular adsorbate.

2. The sedimentation volumes indicated that the efficiency of polar organic compounds as dispersing agents (dispersion effect being measured as a decrease in the sedimentation volume) depends on the length of the non-polar chains, and on the type of polar group; acids and amines being more effective in titania suspensions than alcohols, esters being very ineffective.

3. The sedimentation volume curves were found to exhibit a maximum at very low concentrations of adsorbates, the effect being attributed to the less compact aggregates of rutile being formed.

4. The sedimentation volumes are directly related to the number of polar molecules adsorbed onto the rutile surface; however, the activity of the adsorbate and any association phenomena taking place in the liquid, influence the sedimentation volumes through the increase of liquid viscosity and/or formation of gel networks.

5. The sedimentation volume curves resemble mirror-like images of the adsorption and adsorption-desorption isotherms.

6. When two polar compounds, containing different polar groups, were used in a binary adsorbate system, the minimum values of sedimentation volume of rutile suspensions were obtained at lower concentrations then in the corresponding single systems.

The versatility of surface chemistry methods was illustrated by application of such methods as analytical tools in this study, and by the adaptation of the principles and by development of some new methods, such as "butyric" method in soap analysis, and "desorption" method for determination of

adsorption at very high adsorbate concentration.

The techniques and results of this study may be used to advantage in some problems, such as wetting and dispersion of pigments, determination of surface area of pigments, crystal 'engineering", some aspects of corrosion inhibition, chromatography, etc.

Acknowledgments

I gratefully acknowledge the friendly help, advise and support of Professor *A. E. Alexander* of University of Sydney.

I am indebted to the Directors of B. A. L. M. Paints Pty. Ltd., and to the Directors of Taubmans Industries Limited, for their sponsorship.

I thank Mr. *N. Penhall*, of Union Carbide-Tmbrol, for his friendly help in the correction of the manuscript.

Summary

In the second part of the study of adsorption and sedimentation in rutile titanium dioxide suspensions in non-aqueous solvents, binary, ternary and higher systems of adsorbates of various polar groups were investigated.

The use of Mg oleate necessitated some modification in the analytical technique, however, mainly the standard surface techniques were used throughout this study.

The gelation and association phenomena were observed when two long-chain polar compounds, such as stearic acid and octadecylamine, were used simultaneously; however, in binary systems where one of the adsorbates was a long-chain polar compound, and the other adsorbate was a short-chain polar compound, no gelation took place.

The adsorption data indicated an independent adsorption of polar compounds of various functional groups, even in systems containing five various adsorbates simultaneously. Each of the polar compounds of differing polar group is adsorbed independently, compounds of the same polar group being adsorbed in the ratio of their activities. No interference in the surface saturation values takes place as a result of such simultaneous adsorption, under conditions studied. The only interference may take place in the supernatant, the dipole interactions causing changes in the solubilities, and therefore changes in the activities of the relevant adsorbates.

The adsorption of polar compounds leads to the formation of a monolayer on the rutile surface, this monolayer being, most likely, composed from patches of homogeneous monolayers formed by polar compounds of particular functional groups:

The adsorption isotherm may be considered to be a sum of the *Langmuir*ian isotherms for the homogeneous surfaces. The discussion on surface heterogeneity deals with a possibility of simultaneous sorptions of varying types, and with some methods of classification of physical and polar adsorptions and chemisorptions.

The sedimentation volumes of titania were found to be intimately related to surface adsorption and any association phenomena taking place in the solution. The sedimentation volume curves were found to be highly indicative of the behaviour, colloidal structure, and the number of phases in the solution.

The results and conclusions of this investigation were summarised under two headings, firstly, the pattern of polar adsorption, and secondly, the pattern of sedimentation. Some applications of this study to the scientific and industrial problems are suggested.

Zusammenfassung

Im zweiten Teil des Adsorptions- und Sedimentationsstudiums von Rutil-Titandioxyd-Suspensionen in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln wurden binäre, tertiäre und höhere Systeme von Adsorbaten verschiedener polarer Gruppen untersucht. Bei Benutzung von Mg-Oleat mußte die analytische Methode etwas geändert werden. In der Hauptsache jedoch wurde die Standardoberflächentechnik beibehalten.

Das Gelierungs- und Assoziationsphänomen wurde beobachtet, wenn zwei langkettige polare Verbindungen, z. B. Stearinsäure und Oktadecylamin, zu gleicher Zeit adsorbiert wurden. In binären Systemen aber, in denen einer der Adsorbate langkettig und der andere kurzkettig war, wurde keine Gelierung beobachtet.

Die Adsorptionsdaten lassen auf unabhängige Adsorption von Adsorbaten verschiedener funktioneller Gruppen schließen, selbst in Systemen, die fünf verschiedene Adsorbate nebeneinander enthalten. Keine Beeinträchtigung in den Sättigungswerten der Oberflächenadsorption wurde als Ergebnis der gleichzeitigen Adsorption beobachtet; jede der polaren Verbindungen verschiedener polarer Gruppen wird unabhängig und selektiv adsorbiert. Verbindungen, die dieselbe polare Gruppierung besitzen, werden im Verhältnis ihrer Aktivitäten adsorbiert. Die einzige Störung, die in der überstehenden Flüssigkeit auftreten kann, wird von Dipolassoziationswirkungen hervorgerufen, die Änderungen in den Löslichkeiten hervorrufen und daher die Aktivitäten der entsprechenden Adsorbate ändern.

Die Adsorption polarer Verbindungen führt zur Bildung einer Monoschicht auf der Oberfläche des Rutils (Titandioxyds). Diese Monoschicht ist höchstwahrscheinlich aus Bereichen homogener Monoschichten zusammengesetzt, die aus polaren Verbindungen mit besonderen funktionellen Gruppen geformt sind.

Die Adsorptionsisotherme kann als die Summe von *Langmuir*-Isothermen für homogene Oberflächen betrachtet werden. Die Diskussion des heterogenen Charakters läßt auf die Möglichkeit von gleichzeitiger Sorption verschiedenen Typs schließen; und einige Methoden der Klassifikation physikalischer Adsorption, polarer Adsorption und Chemisorption sind aufgezeigt.

Das Sedimentationsvolumen von Titandioxyd ist eng verbunden mit der Oberflächenadsorption und Assoziationsphänomenen, die in der Lösung auftreten. Die Sedimentvolumen-Kurven sind höchst instruktiv für das Verhalten, kolloide Strukturen und für die Anzahl der Phasen in der Lösung. Die Resultate dieser Forschung wurden unter zwei Hauptgesichtspunkten gegeben, erstens mit dem Bild der polaren Adsorption und zweitens mit dem Bild der Sedimentation.

Einige Anwendungen dieses Studiums hinsichtlich wissenschaftlicher und industrieller Probleme werden vorgeschlagen.

References

1) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **155**, 121 (1957).
2) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **161**, 60 (1958).
3) *Alexander, A. E.* (private communication).
4) *Ward, A. F. H.* and *L. Torday*, Nature **162**, 494 (1948).
5) *Alexander, A. E.*, Trans. Far Soc. **38**, 54, 248 (1942).
6) *Moilliet, J. L.* and *Collie*, Surface Activity p. 64 (New York, 1951).

7) *Crisp, D. J.*, J. Colloid Sci. **11**, 356 (1956).
8) *Adams, N. K.*, The Physics and Chemistry of Surfaces (London 1941).
9) *Thompson, F. C.*, Trans. Far. Soc. **46**, 569 (1950).
10) *Yamaguchi* and *Takeuchi*, Kolloid-Z. **150**, 69 (1957).
11) *De Boer, J. H.*, Adv. Catalysis **8**, 18 (1956).
12) *Sips, R.*, J. Chem. Phys. **16**, 490 (1948).
13) *Becker, J. A.*, Adv. Catalysis **7**, 136 (1955).
14) *Laidler, K. J.*, The Chemical Kinetics, p. 170 (Oxford 1955).
15) *Eischens, R. P., S. A. Francis* and *W. A. Pliskin* J. Phys. Chem. **60**, 194 (1956).
16) *Dell, R. M., F. S. Stone* and *P. F. Tiley*, Trans. Far. Soc. **49**, 195 (1953).
17) *Bikerman*, Surface Chemistry (New York 1948).
18) *Stranski, I. N.*, Disc. Far. Soc. No. 5, 13 (1949).
19) *Herring, C.*, Phys. Rev. **82**, 87 (1951).
20) *Frankel, Wagner* and *Schotley*, Rev. Pure Appl. Chem. **2**, 1 (1952).
21) *Smith, B.* and *H. A. Boorse*, Phys. Rev. **99**, 346 (1955).
22) *Kipling, J. J.* and *D. B. Peakall*, J. Chem. Soc. **1958**, 184.
23) *Kipling, J. J.* and *D. B. Peakall*, J. Chem. Soc. **1957**, 834.
24) *Kipling, J. J.* and *D. B. Peakall*, J. Chem. Soc. **1956**, 4828.
25) *Kipling, J. J.* (private communication).
26) *Derjaguin, B. V.*, Proc. II Intern. Congr. Surface Activity II, 153 (1957).
27) *Kiselev, A. V.*, Proc. II Intern. Congr. Surface Activity II, 189 (1957).

Buchbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System Nr. 3: **Sauerstoff.** Lieferung 3, Elementarer Sauerstoff. XI, 518 Seiten mit 100 Abbildungen (Weinheim/Bergstr. 1958, Verlag Chemie GmbH). Preis: kart. DM 283,—.

Die neue Lieferung beginnt mit den Methoden zur Darstellung reinen Sauerstoffs im Laboratorium, wobei nur auf die heute noch bedeutungsvollen Verfahren, wie etwa die Gewinnung aus Luft nach dem Salcomin-Verfahren, die Darstellung durch Elektrolyse, aus Kaliumpermanganat, Chloraten und Wasserstoffperoxyd und einige andere Methoden eingegangen wird, während die technische Darstellung schon in der zweiten Lieferung abgehandelt wurde und bezüglich der älteren, heute nicht mehr gebräuchlichen Herstellungsweisen auf die 7. Auflage des *Gmelin*-Handbuches verwiesen wird. Die Angaben über Reinheitsgrad, Art der Beimengungen und die Reinigung des so hergestellten Sauerstoffes sind recht ausführlich, dagegen wird die analytische Bestimmung der Verunreinigungen im Sauerstoff nicht beschrieben. Hierfür wird in tabellarischer Form auf die entsprechenden Textstellen im Handbuch der analytischen Chemie verwiesen. Der nun anschließende Abschnitt über Vorkommen und Anreicherung der Sauerstoffisotopen ist aktuell im Hinblick auf die wieder in Fluß gekommene Diskussion über die Grundlage der chemischen Atomgewichte.

Ein großer Teil der vorliegenden Lieferung beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften des Sauerstoffes. Bei der Besprechung der verschiedenen Molekelarten wird ausführlich auf das sog. Oxozon O_4 eingegangen, jedoch sollen das Ozon und das Peroxydion (im Text irrtümlich als O_2^- bezeichnet) erst später abgehandelt werden. Während die Abschnitte über die kristallographischen, akustischen und elektrischen Eigenschaften, das magnetische Verhalten, die Atomfaktoren und die Spektren des Sauerstoffs wohl mehr spezielles Interesse haben, ist das Material über die Löslichkeit des Sauerstoffs in den verschiedensten festen und flüssigen Systemen (39 Seiten), über die Sorption des Sauerstoffs (20 S.) und sein elektrochemisches Verhalten (39 S.) für einen weiten Benutzerkreis von größter Wichtigkeit. Die ausführliche Darstellung, die z. B. auch das für die Polarographie so wichtige Verhalten des Sauerstoffes an der Quecksilber-Tropfelektrode berücksichtigt, ist daher sehr zu begrüßen.

Entsprechend dem Prinzip des *Gmelin*-Systemes sind im Sauerstoffband von den Verbindungen dieses Elementes nur die Hydride zu erwarten. Deren Besprechung wird in dieser Lieferung vorbereitet: Fast zwei Fünftel des Umfanges sind den Reaktionen in Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen gewidmet. Zuerst werden das Verhalten fertiger Mischungen behandelt und die Reaktionen, die darin durch Katalysatoren veranlaßt werden. Bei der thermischen Umsetzung nimmt die Frage des Reaktionsmechanismus einen breiten Raum ein. Hier sowohl wie bei der Besprechung der Wasserstoff-Flammen wird in größerem Umfang auch die nach Ende 1949 erschienene Literatur berücksichtigt, im laufenden Text und vor allem in Form zahlreicher Fußnoten. Auch an anderen Stellen, z. B. bei den Isotopen, werden einzelne neuere Arbeiten erwähnt, darüber hinaus werden dem Benutzer durch Zitierung neuester zusammenfassender Veröffentlichungen an vielen Stellen wertvolle Hinweise gegeben.

Das Kapitel über die Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen, das auch den Einfluß von dritten Komponenten berücksichtigt, schließt mit einem Absatz über Zündgrenzen und Zündtemperaturen von Knallgasgemischen bei Gegenwart von weiteren Gasen und von Feststoffen.

Es ist erfreulich, daß mit dem Erscheinen dieser Lieferung die Dokumentation über ein so zentral wichtiges Element gefördert wurde und daß mit deren Abschluß durch die für 1958/59 angekündigte Lieferungen 4 und 5 in absehbarer Zeit zu rechnen ist. *C. Mahr* (Marburg/Lahn)

Ion Exchange Technology (Technologie der Ionenaustauscher). Von *F. C. Nachod* und *J. Schubert*. X, 660 Seiten mit 227 Abbildungen und 88 Tabellen (New York 1956, Academic Press Inc.). Preis: geb. $ 15,—.

Der Band enthält 20 von verschiedenen Autoren verfaßte Kapitel und trägt eher den Charakter eines Tagungsberichtes als einer geschlossenen Monographie. Die durchweg von führenden Fachleuten geschriebenen Beiträge enthalten viele überflüssige Breiten und überschneiden sich erheblich, andere sind wieder zu knapp. Mehrmals findet man einen

Gegenstand an einer ganz unvermuteten Stelle viel ausführlicher behandelt als in dem eigentlich dafür zuständigen Kapitel. Die für ein Nachschlagewerk so dringend nötige Übersichtlichkeit leidet darunter sehr, und auch das Register ist nicht mit der Sorgfalt bearbeitet, welche diesen Nachteil ausgleichen könnte. Für ein Lehrbuch fehlt wiederum ganz der didaktische Aufbau,

1. Introduction, *J. Schubert* u. *F. C. Nachod*, 6 S. Schnellüberblick über industrielle Bedeutung der Ionenaustauscher mit einigen sonst kaum zugänglichen Zahlenangaben.

2. Ion Exchange Resins, *E. B. Tooper* u. *F. Wirth*, 18 S. Historie, Theorie, Struktur, Synthese, Betriebsweise und Kapazitätsbestimmung können offensichtlich nicht in dieser Enge behandelt werden. Bei Beschränkung auf Struktur und Synthese hätte ein brauchbarer Überblick herauskommen können. Die vergleichende Tabelle der industriell verwendeten Harze ist ungemein lückenhaft und enthält nur die allerbekanntesten U. S. Harze.

3. Equipment and Process Design, *J. W. Michener* u. *H. E. Lundberg*. 23 S. Stärkere Beschränkung auf das Thema wäre nützlich gewesen.

4. Mass Transfer and Equilibria, *A. W. Selke*, 40 S. Die Möglichkeiten einer mathematischen Behandlung der Vorgänge an der Ionenaustauschsäule werden skizziert. Klare Diktion und originelle Stoffanordnung sind hervorzuheben, für eine Einführung dürfte das Kapitel zu knapp sein.

5. Principles of Deionization with Ion Exchange Resins, *R. Kunin* u. *F. X. McGarvey*, 22 S. Nützlich durch klare Beschränkung auf das Thema mit vielen Tabellen und Grafiken.

6. Elektrochemical Operations, *K. S. Spiegler*, 49 S. Ein besonders gut gelungener Beitrag über Anwendung und Theorie der Ionenaustauschmembranen.

7. Ion Exclusion, *W. C. Bauman*, *R. M. Wheaton*, *P. W. Simpson*, 30 S. Guter Überblick über das Verfahren, nichtionisierte Substanzen von Salzen am Ionenaustauscher „ohne Regeneration" zu trennen.

8. Economic Considerations, *G. P. Monet*, 15 S. Eine Fülle interessanter Daten, welche man sonst kaum zu sehen bekommt. Bei den auf U. S.-Verhältnisse abgestimmten Kalkulationen lassen sich die Preise für Harze und die Anlagekosten ohne Verfälschung des Bildes mit 4,2 multiplizieren. Erfrischend, daß mit Äquivalentgewichten statt mit den üblichen verzopften Härteeinheiten operiert wird.

9. Prediction of Fixed-Bed Performance with a Computing Machine, *Ascher Opler* 11 S. Kurzer Überblick, welcher ohne eingehendes Studium der Arbeiten der *Vermeulen*schen Schule kaum verständlich sein wird. Der Praktiker betrachtet solche Versuche ohnehin nur als eine Art Glasperlenspiel.

10. Water Treatment, *C. Calmon* u. *A. W. Kingsbury*, 37 S. Wenn man die der Vollentsalzung gewidmeten Seiten unter Kap. 5 und die ökonomischen Betrachtungen unter Kap. 8 aufgenommen hätte, wäre einigermaßen Raum für die Behandlung der Wasseraufbereitungsverfahren durch Ionenaustausch entstanden.

11. Catalysis with Ion Exchange Resins, *F. X. McGarvey* u. *R. Kunin*, 11 S. Kurze, wohldokumentierte Behandlung dieses technisch noch nicht bedeutungsvollen Gebietes.

12. Application in Hydrometallurgy, *A. B. Mindler*, 31 S. Gewinnung von Uran und Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern wird flüchtig skizziert. Wertvoll ist eine umfangreiche Tabelle über das Verhalten von Metall-Kationen bzw. komplexen Anionen am Ionenaustauscher.

13. Chromium Recovery from Plating Wastes, *W. S. Morrison*, 18 S. Erschöpfende und nützliche Übersicht.

14. Recovery of Copper from Rayon Wastes, *F. Gerstner*, 18 S. Beschreibung der Kupferrückgewinnungsanlagen in Dormagen und Elberfeld.

15. Isolation of Rare Earths of High Purity, *F. H. Spedding* u. *J. E. Powell*, 30 S. Ausführliche Diskussion der klassischen Arbeiten.

16. Processing Radioisotopes by Ion Exchange, *G. W. Parker*, *J. R. Higgins*, *J. T. Roberts*, 64 S. Hochinteressanter Überblick mit vielen labortechnischen Details. Chromatographie der seltenen Erden, Trennung vieler Metallionen, Metallkomplexe und Anionen ist beschrieben, wobei die Radioaktivität oft keine oder nur eine zufällige Rolle spielt.

17. Treatment of Radioactive Wastes, *H. Gladys Swope*, 58 S. Fortsetzung des vorigen Kapitels, ausführliche für den Praktiker nützliche Diskussion. Vieles geht über den Rahmen des Artikels hinaus und wäre in den Kapiteln 3, 5 und 6 besser untergebracht, so z. B. die ausführliche Schilderung der elektrolytischen Regeneration von Mischbett-Filtern.

18. Sugar Refining and By Product Recovery, *S. M. Cantor* u. *A. W. Spitz*, 29 S. Das erklärte Ziel des Beitrages ist weniger eine detaillierte Beschreibung der in der Zuckerindustrie eingeführten Ionenaustauschverfahren, sondern die Diskussion der Gründe, warum diese nicht besser eingeführt sind. Verwendung von Ionenaustauschern in der Technologie anderer Kohlehydrate wird gestreift.

19. Organic Chemical Purification by Ion Exchange *A. C. Reents* u. *D. M. Stromquist*, 11 S. Die Existenzberechtigung dieses Kapitels leuchtet nicht recht ein. Einige Seiten handeln von der Verwendung von Ionenaustauschern in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

20. Pharmaceutical and Biological Products, *R. G. Denkewalter* u. *L. A. Kazal*, 55 S. Besonders berücksichtigt ist die Technologie der Antibiotica und der Blutkonservierung. Andere Gebiete sind kurz gestreift, wobei durch geraffte, tabellarische Darstellung auf gleichem Raum noch viel mehr nützliches Material hätte gebracht werden können.

H. Grubhofer (Heidelberg)

Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Von *H. Salmang*-Aachen. VII, 354 Seiten mit 115 Abbildungen (Berlin 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 33,—.

Als Parallele zu dem Buch „Die Keramik, Physikalische und chemische Grundlagen" (3. Auflage 1954, Springer-Verlag) des gleichen Verfassers erschien jetzt die entsprechende Abhandlung über die Glasfabrikation. Nicht die Technologie des Glases wird behandelt, auch nicht die laboratoriumsmäßigen Untersuchungsmethoden, sondern ausschließlich die chemischen und physikalischen Grundlagen der Glasherstellung. Das Buch hält sich also streng an seinen Titel und ist eingeteilt in die 10 Hauptabschnitte: I. Der glasige Zustand (Definition, elektronische Ursachen des Glaszustandes, kristallchemische Deutung und Struktur, Bruch- und Zertrümmerungsvorgänge, Eigenschaftsänderungen mit der Temperatur, Glasarten); II. Die Entglasung; III. Zusammensetzung und Eigenschaften; IV. Das Schmelzen des Glases

(Rohstoffe und Schmelzreaktionen, Thermochemie, Oberflächenspannung, Entfärbung, Läuterung, Glasströmungen, Viskosität); V. Die Kühlung; VI. Die Eigenschaften der Gläser (Oberfläche, Dichte, Wärmedehnung, Elektrolyse, dielektrische Eigenschaften, Kieselglas, optisches Glas, Lichtdurchlässigkeit und Färbung, Trübgläser); VII. Glasfasern; VIII.–X. Schleifen, Polieren und Metallisieren. Ein Autoren- und Sachregister beschließt das Buch. Mit 115 Abbildungen und Diagrammen und 72 Tabellen im Text, aber auch sonst vielen Zahlenangaben wird die sehr klare, aber auf das Wesentliche beschränkte Darstellung vertieft. Die auf nahezu jeder Seite gegebenen Literaturzitate ermöglichen ein weiteres Eindringen in den Stoff, der sich auf die Verarbeitung des in- und ausländischen Schrifttumes der letzten 30 Jahre bezieht. Daß dabei überall die Problematik der Struktur des Glases zutage tritt, das man nicht unberechtigterweise als „den undurchsichtigsten aller Stoffe" bezeichnet hat, ist selbstverständlich. Der Überblick über die Wissenschaft vom Glase, den man durch dieses Buch bekommt, ist so vollständig, wie es die Schwierigkeit und Kompliziertheit des Stoffes nur wünschen läßt. Es wird eines der Standardwerke der Glaswissenschaft werden und dem Wissenschaftler wie dem Techniker unentbehrlich sein. Aus dieser Überzeugung heraus erübrigen sich alle empfehlenden Worte. – Der Verlag hat das Buch ausgezeichnet ausgestattet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Taschenbuch für die Wachsindustrie. 4. Auflage. Von *C. Lüdecke* und *C. Ivanovsky*. 718 Seiten mit 90 Tabellen (Stuttgart 1958, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH). Preis: Geb. DM 48,—.

Die 4. Auflage des „Taschenbuch für die Wachsindustrie" wurde durch den Altmeister der Wachsforschung *C. Lüdecke* unter Mitwirkung des ausgezeichneten Wachskenners *L. Ivanovsky* vollkommen neubearbeitet herausgebracht. Dadurch glückte eine verbindende Darlegung der natürlichen, der mineralischen, der chemisch veränderten und der synthetischen Wachse nebst ihrer Genesis, Geschichte, ihrer Gewinnungs- und Arbeitsverfahren. Außer den Handelssorten aller Wachse wurden ihre technologischen Eigenschaften, die „chemische Physik" der Wachse und die Untersuchungsmethoden der Wachse behandelt. Statistische Produktionszahlen, technologische Hilfsstoffe, fabrikatorische Angaben der wachsverarbeitenden Betriebe sowie Analysengänge nebst Kennzahlen und Unterscheidungsmerkmalen ihrer Produkte umrahmen den modernen Kern aller Substanzen, die heute unter die Wachsdefinition und -klassifikation des Wachsausschusses der DGF fallen. Tabellen, Verzeichnisse und eine umfassende Literaturübersicht vervollständigen das vorliegende Werk.

Das Taschenbuch ist durch seinen hohen wissenschaftlichen Stand nicht nur für die Praktiker der wachsverarbeitenden Industrie eine wertvolle Hilfe, sondern auch für den Forscher und Wissenschaftler eine Quelle der Anregung und der Wissensvertiefung. Das gilt besonders für das Gebiet der synthetischen Wachse und der neuzeitlichen Prüf- und Untersuchungsmethoden. Das Kapitel über die „Chemische Physik" der Wachse, die „System"-Betrachtungen und die „Retentionslehre" sind zwar eigenwillig interessant, würden aber nach neuzeitlichen Erkenntnissen besser innerhalb der modernen Kolloidlehre und der makromolekularen organischen Chemie behandelt.

Allgemein bildet das umfassende Werk nach der wissenschaftlichen und technologischen Seite hin eine Bereicherung.

F. J. Lauer (Poppenhausen/Wasserkuppe)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Meites, L.-Brooklyn und *H. C. Thomas*-University of North Carolina: **Advanced Analytical Chemistry.** XI, 540 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York-Toronto-London 1958, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. 69 s.

Partridge, E. P.-Hall Laboratories: **Your Most Important Raw Material** (Edgar Marburg Lecture 1957). 27 Seiten mit 13 Abbildungen (Philadelphia 1958, American Society for Testing Materials). Preis: brosch. $ 1.25.

Zollinger, H.-Basel: **Chemie der Azofarbstoffe** (Chemische Reihe, Band 13). 308 Seiten mit 19 Abbildungen und 1 Farbtafel (Basel und Stuttgart 1958, Birkhäuser-Verlag). Preis: geb. DM 36.25.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Lifson, S.* (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Wechselwirkungen zwischen unmittelbaren Nachbarn und Innere Rotation in Hochpolymeren. I. Stereospezifische Struktur und mittlere Moleküldimensionen. (J. Chem. Phys. **29**, 80–88, 1958.)

Die Grundgerüstbindungen in Vinylpolymeren werden mit + oder — bezeichnet, je nachdem wie die Seitengruppen relativ zu ihnen angeordnet sind. Mit dieser Schematisierung läßt sich die Struktur von isotaktischen und syndiotaktischen Polymeren charakterisieren. Bei der Betrachtung der symmetrischen Eigenschaften von +—, ++, —— und —+ Bindungspaaren ergeben sich Beziehungen zwischen End-End-Abstand, Bindungswinkel und den Mittelwerten der trigonometrischen Funktionen der Winkel der inneren Rotation. Das mittlere Abstandsquadrat der Kettenenden hängt von der Wechselwirkungsenergie der benachbarten Seitengruppen ab, sowie von den Wechselwirkungen innerhalb des Grundgerüstes. Für isotaktische und syndiotaktische Moleküle sind die Werte verschieden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Lifson, S.* (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Wechselwirkungen zwischen unmittelbaren Nachbarn und innere Rotation in Hochpolymeren. II. Polyelektrolyte. (J. Chem. Phys. **29**, 89–97, 1958)

Der Einfluß der Wechselwirkungen zwischen benachbarten ionisierbaren Gruppen eines Polyelektrolytmoleküls auf die innere Rotation ist der Gegenstand der vorliegenden Betrachtungen. Es wird gefunden, daß die Abstoßung zwischen benachbarten Gruppen eine Kontraktion der Polyelektrolytkette verursacht und somit anderen Kräften, die das Molekül zu strecken suchen, ent-

gegenwirkt. Die quantitative Analyse dieser Vorgänge basiert auf der Berechnung der großen Verteilungsfunktion des Polyelektrolytmoleküls, in der sowohl die Wechselwirkungsenergie innerhalb jeder Bindung, als auch die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten ionisierbaren Gruppen als Funktionen der inneren Rotationswinkel wiedergegeben werden. Die große Verteilungsfunktion wird zur Berechnung der verschiedenen Mittelwerte der trigonometrischen Funktionen der inneren Rotationswinkel benötigt, aus denen sich der End-End-Abstand eliminieren läßt. Zum Schluß wird der Einfluß der inneren Rotation auf die potentiometrische Titration und Pufferkapazität von Polyelektrolytlösungen diskutiert.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Alderweireldt* (Ghent, Belgien). **Theoretische Betrachtungen über präparative Gegenstromverteilung. (Bull. Soc. Chim. Belg. **67**, 225–255, 1958.)
Einige theoretische Gesichtspunkte zur diskontinuierlichen präparativen Gegenstromverteilung wurden untersucht. Danach lassen sich Bestimmungen über die diskontinuierliche präparative Gegenstromverteilung nur dann durchführen, wenn die notwendige Anzahl der Zellen, Zufuhr und Durchsatz des Lösungsmittels bekannt sind. Gleichungen zur Berechnung dieser Daten wurden abgeleitet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meakins, R. J.* (C.S.I.R.O. Division of Electrotechnology, Nat. Stand. Lab., Sydney, Australien). **Dielektrische Relaxation in Lösungen mit großen Molekülen. (Trans. Far. Soc. **54**, 1160–1165, 1958.)
Es werden dielektrische Messungen von Lösungen polarer Stoffe mitgeteilt, die einen ungewöhnlichen Molekulargewichtsbereich überdekken. Die Meßergebnisse werden einer von *Debye* abgeleiteten Gleichung angepaßt, die auf der Modellvorstellung eines Systems von Kugeln mit gleichem Radius, welche sich in einem Medium mit definierter Viskosität bewegen, basiert. Der Zusammenhang zwischen Relaxationszeit τ, Kugelradius r und Viskosität η wird hiernach durch $\tau = 4\pi\eta r^3/kT$ beschrieben. Eine gute Übereinstimmung mit dieser Gleichung soll dann gegeben sein, wenn die Moleküle des Gelösten etwa dreimal so groß wie die des Lösungsmittels sind.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bartok, W.* und *S. G. Mason* (Phys. Chem. Div., Pulp and Paper Res. Inst. of Canada and Dept. of Chem., McGill Univ., Montreal, Canada). **Die Bewegung von suspendierten Partikeln in einem Strömungsgefälle. VII. Theoretische Behandlung der Innenzirkulation in Flüssigkeitströpfchen. (J. Coll. Sci. **13**, 293–307, 1958.)
Es werden Gleichungen für die Strömungslinien innerhalb und außerhalb eines viskosen Flüssigkeitstropfens aufgestellt, der im Ursprung einer unendlich großen Menge mit dem kugelförmigen Tropfen nicht mischbarer Flüssigkeit, die einer planhyperbolischen Verformung unterliegt, suspendiert gedacht wird. Die Berechnung erfolgt mit einem für die Geschwindigkeitskonstanten von *G. I. Taylor* abgeleiteten Gleichungssystem. Dasselbe System wird nach einer einfachen Transformation verwendet, um die Strömungslinien innerhalb und außerhalb eines Flüssigkeitstropfens in einem laminaren Strömungsfluß zu bestimmen. Zum Schluß wird eine Formel abgeleitet, die über den zeitlichen Verlauf der Innenzirkulation von Strömungslinien in der Nähe des Mittelpunktes und der Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens Auskunft gibt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Quinn, F. A.* und *L. Mandelkern* (Polymer Structure Section, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C., USA). **Thermodynamik der Kristallisation in Hochpolymeren: Polyäthylen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3178–3182, 1958.)
Die Schmelzpunkte von linearem Polyäthylen und von Mischungen desselben mit einer Anzahl von Verdünnungsmitteln sind mit Hilfe von dilatometrischen Meßmethoden bestimmt worden. Der Schmelzpunkt von reinem Polyäthylen wurde zu $137{,}5 \pm 0{,}5\,^\circ$C gefunden. Der Wert wurde durch Anwendung thermodynamischer Gleichungen für eine Phasenumwandlung 1. Art errechnet. Die Schmelzwärme pro Mol CH_2-Einheit ergab sich aus den Experimenten zu 940 ± 30 cal in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der entsprechenden Größe bei niedermolekularen *n*-Alkanen. Der Beitrag der Gesamtschmelzentropie zur Konfigurationsänderung, die während des Schmelzens in dem Polymer stattfindet, wird auf 1,84 cal/Grad. Mol CH_2 geschätzt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Behringer, J.* (Phys. Inst. der Hochschule Bamberg). **Über den Zusammenhang von Raman-Streuung, Absorption und Fluoreszenz (Resonanz-Raman-Effekt). (Z. Elektrochem. **62**, 544–567, 1958.)
Es werden Methoden vorgeschlagen, die die Eliminierung der Absorptionsanteile aus den photoelektrisch registrierten Ramanspektren gestatten. Die Zusammenhänge zwischen Absorption, Fluoreszenz, photochemischer Reaktionsfähigkeit und Streuspektrum werden ausführlich diskutiert. Von einer stattlichen Anzahl größtenteils farbiger Substanzen (in Lösung) wurden die Ramanspektren aufgenommen und im Zusammenhang mit Elektronenbandenspektren besprochen, wobei früher angestellte theoretische Überlegungen bestätigt werden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Brandt, W.* (DuPont Radiation Physics Lab., Wilmington, Del., USA.) **Theorie der molekularen Kettenkristalle und ihre Anwendung auf Hochpolymere. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1022, 1958.)
Die Theorie der molekularen Kettenkristalle beruht auf der Annahme, daß die innermolekularen Wechselwirkungen zwischen polymeren Molekülen in guter Näherung durch die Wirksamkeit von *van der Waals*schen Kräften, die man sich im Schwerpunkt jeder Kettengruppe zentriert denken kann, auf alle Kettengruppen des Nachbarmoleküls beschrieben werden können. Eine solche Theorie gestattet exakte Voraussagen über molekulare Konstanten und über die Eigenschaften, die von der gegenseitigen Entfernungsänderung und der wechselseitigen Orientierung der Kettengruppen, aber nicht vom Wechsel in der Molekularkonfiguration abhängen. Jedoch ist dieses Problem so schwierig, daß keine allgemeine Lösung erwartet werden kann.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Heller, W.* und *H. J. McCarty* (Dept. of Chem. and Computation Lab., Wayne State Univ., Detroit Mich., USA). **Theoretische Untersuchungen über die Lichtstreuung kugelförmiger Kolloide. VI. Spezifische Trübungen und Feinstruktur-Erscheinungen. (J. Chem. Phys. **29**, 78–80, 1958.)
Zusätzliche Berechnungen über den Streuquerschnitt von kugelförmigen Teilchen über die

spezifische Trübung ihrer dispersierten Systeme wurden auf der Grundlage der *Mie*schen Theorie durchgeführt. Es wurden die Parameter α im Bereich von 7.0 bis 25,6 in Schritten zu 0,2, sowie m von 1,05 bis 1,30 in Schritten zu 0,05 diskutiert. Die enge Folge der α-Werte gestattete die Erkennung einer Feinstruktur von regelmäßiger Wiederkehr in den $(\tau/c)_0(\alpha)$-Kurven und in verwandten Darstellungen. Die Feinstrukturen wurden als Interferenzen höherer Ordnung interpretiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Barlot, J.* (École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, Frankreich). **Rhythmische Fällungen von Chromaten in Gelatine. (J. chim. Physique **55**, 332–334, 1958.)

Bericht über einige neuartige und unerwartete Beobachtungen über rhythmische Fällungen von Thalliumchromat in Gelatine. Bringt man einen Kristall von Thalliumsulfat mit einem Gelatinegel in Kontakt, das 0,2% Kaliumchromat enthält, so beobachtet man innerhalb der ersten Stunde das Auftreten gleichmäßiger Gelbfärbung in der Berührungszone (anstelle von Rotfärbung, die dem Thalliumchromat entsprechen würde); doch erfolgt mit der Zeit die Bildung eines gleichmäßigen roten Ringes (Durchmesser 10 bis 12 mm), um den sich allmählich weitere gruppieren. Mit Thalliumnitrat tritt der gleiche Effekt, jedoch bereits innerhalb von 40% der Zeit ein, außerdem entstehen die Ringe in größerem Abstand vom Zentrum.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Smit, J.* (Natl. Phys. Res. Lab., South African Council for Scientific and Ind. Res., Pretoria, Südafrikanische Union). **Ammoniumsalze der Heteropolysäuren als Kationenaustauscher. (Nature **181**, 1530–1531, 1958.)

Bei Versuchen unter Anwendung von Radiotracern ließ sich zeigen, daß Ammoniumphosphomolybdat als hochselektiver Ionenaustauscher für Alkalimetallionen verwendbar ist. Da bekannt ist, daß nur große einwertige Kationen unlösliche Phosphomolybdate bilden, sollten alle diese Ionen an Ammoniumphosphomolybdat austauschbar sein, doch waren größere Unterschiede in der Adsorbierbarkeit festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noda, T.* (Dept. of Appl. Chem., Fac. of Engg., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). *H. Saito*, I. *Tate*, *T. Fukusawa*, *M. Fukase* u. *E. Sekine*. **Hydrothermale Behandlung von Fluor-phlogopit. Hydrothermale Behandlung der Agglomerate von synthetischen Glimmerkristallen zur Erleichterung der Abscheidung individueller Kristalle. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 508–514, 1958.)

Agglomerate von synthetischen Glimmerkristallen wurden hydrothermal mit Alkalien, Säuren und Salzlösungen behandelt mit dem Ziele einer Erleichterung der Abscheidung reiner Kristalle aus den durch eine glasige Masse zusammengehaltenen Kombinationen. Wegen der zahlreichen Einzelergebnisse muß auf das Original verwiesen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McCartney, E. R.* u. *A. E. Alexander* (New South Wales Univ. of Technol. and Dept. of Phys. Chem., The Univ. of Sidney, Sidney, Australien). **Der Einfluß zugesetzter Stoffe auf den Kristallisationsprozeß. I. Die Kristallisation von Calciumsulfat. (J. Coll. Sci. **13**, 383–396, 1958.)

Eine Charakterisierung hochwirksamer Substanzen, die die Kristallisation von Calciumsulfat verzögern, wird gegeben. Durch kolloidale Substanzen mit regelmäßig voneinander entfernt sitzenden, ionisierten Carboxylgruppen auf einer Kettenstruktur wird die Geschwindigkeit von Keimbildung und Kristallwachstum von Calciumsulfatdihydrat stark herabgesetzt. Die Wirkung der Zusatzstoffe scheint auf Adsorption an der Kristalloberfläche zu beruhen. Die Stärke der Adsorption nimmt mit größer werdendem Molekulargewicht der Zusatzstoffe und mit abnehmender Kristallgröße zu.

Der Kristallhabitus von Calciumsulfatdihydrat wird durch die Adsorption von anionischen Polymeren besonders im Hinblick auf die (111)-Fläche des Kristalls verändert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Berry, C. R.* u. *S. J. Marino* (Kodak Res. Lab., Eastman Kodak Comp., Rochester, N.Y., USA). **Ausfällung von Silberhalogeniden. III. Kristallographische Untersuchung der Doppelstrahlmethode (double jet method). (J. Phys. Chem. **62**, 881–882, 1958.)

Untersuchungen von Silberhalogenidausfällungen, die durch gleichzeitiges Einfließen von Silbernitratlösung und äquimolarer Halogenidlösung in eine bromidhaltige Gelatinelösung hergestellt waren (Doppelstrahlmethode), mit der Röntgenstrahlenbeugungsmethode werden beschrieben. Der Einfluß der Variation der Salzanteile in der Halogenidlösung auf die Homogenität der Präzipitate wurde untersucht, ebenso wurde eine Wirkung der Ausfällungsgeschwindigkeit auf Einheitlichkeit und Kristallform der Silberhalogenide überprüft.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Unruh, C. C.* u. *T. M. Laakso* (Res. Lab., Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Copolymerisierbarkeit von Aethyl-α-Acetoxyacrylat. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1124, 1958.)

An eine frühere Arbeit wurde die quantitative Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens von Aethyl-α-acetoxyacrylat mit Styrol, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Aethylacrylat angeschlossen. Aethyl-α-acetoxyacrylat verhält sich bei der Copolymerisation fast wie Aethylacrylat, zeigt jedoch mit Vinylacetat wenig Ähnlichkeit.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Laakso, T. M.* u. *C. C. Unruh* (Res. Lab., Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Darstellung, Homopolymerisation und Copolymerisation von α-Acyloxyacryl-estern. (Ind. Eng. Chem. **50**, 1119–1123, 1958.)

Eine Anzahl von α-Acyloxylacryl-estern wurde dargestellt, um daraus Homopolymerisate und einige Copolymerisate mit anderen Vinylmonomeren zu gewinnen, die als Harze zu Überzugs- und Formzwecken dienen sollten.

Die Monomeren lassen sich leicht zu durchsichtigen, farblosen Stoffen polymerisieren. Erweichungspunkt und Härteeigenschaften können durch Austausch der Acyl- und Esterkomponenten variiert werden.

Aethyl-α-acetoxyacrylat ergab ein hartes, klargegossenes Produkt, das nur unter Zersetzung

schmelzbar war; der Butylester ließ sich schmelzen. Der Äthylester konnte mit Styrol zu klaren, schmelzbaren Produkten copolymerisiert werden, jedoch nicht bei kleinen Styrolanteilen. α-Acyloxyacrylat war mit Methylmethacrylat zusammen leicht in allen Verhältnissen zu polymerisieren, wobei klare, schmelzbare Produkte entstanden, die sich gut als Modifikationsmittel bei der Herstellung von Polymethylmethacrylatgußartikeln verwenden lassen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Stevens, C. L.* u. *M. E. Munk* (Chem. Dept. of Wayne State Univ., Detroit 2, Mich., USA). **Stickstoffhomologe von Ketenen. V. Darstellung der Peptidbindung. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4069 bis 4071, 1958.)

Stickstoffhomologe von Ketenen wurden als Reagentien für die Bildung von Peptidbindungen benutzt. Die Aminosäuren Glycin, Alanin und Methionin, deren Aminogruppe geschützt war, wurden mit einem Ketimin in hoher Ausbeute zu stabilen, kristallinen Addukten umgesetzt. Die Reaktion ging in unpolarer, wäßriger oder alkoholischer Lösung vor sich. Die Umsetzung eines Aminosäureesters mit einem solchen Addukt liefert das Peptid. Die drei Ausgangssubstanzen können gleichzeitig in das Reaktionsgefäß gegeben werden. *p*-Aminobenzoesäure-äthylester wurde in guter Ausbeute acyliert. Dipeptidderivate von L-Cysteinyl-L-tyrosin und L-Asparaginyl-L-cystein wurden in etwa 30–40%iger Ausbeute dargestellt, woran sich zeigt, daß das Phenol des Tyrosins nicht geschützt zu werden braucht. Dipeptide von guter optischer Reinheit können nach dieser Methode erhalten werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Ashikari, N.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Polymerisation der Olefine mit Trialkylborid-Katalysatoren. Polymerisation von Styrol. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 540–542, 1958.)

Styrol wurde mit Tri-iso-butylborid und Tri-iso-propylborid polymerisiert, die durch Reaktion von *Grignard*-Reagenzien mit Bortrifluoriden gewonnen wurden. Beim Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten in Gemischen der Komponenten mit denen in Emulsionssystemen fand man für letztere wesentlich höhere Werte. Darüberhinaus konnte man in Emulsion sehr leicht ein besonders hochpolymeres Produkt gewinnen. Einige Eigenschaften des mit Tri-iso-propylborid erhaltenen wurden mit denen des gewöhnlichen Polymers verglichen. Löslichkeit in Methyläthylketon und das Ultrarotspektrum waren in beiden Fällen ziemlich gleich, doch traten in den Röntgendiagrammen geringe Unterschiede auf. Aus den Ergebnissen wird nicht klar, ob kristalline Struktur vorliegt oder nicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Plesch, P. H.* (Univ. Coll. of North Staffordshire, Keele, Staffords., Großbritannien). **Pfropfpolymerisation mit kationischen Katalysatoren. (Chem. and Ind. **1958**, 954.)

Zur Auslösung von Pfropfung befähigte Ionen können durch Anionenübertragungsreaktionen mit wachsenden Polymerenketten entstehen, bei denen es sich um Pfropfketten, wie auch um wachsende Homopolymere handeln kann. Die Homopolymerisation kann durch zufällige Ko-Katalysatoren, wie z. B. Wasser, oder durch Protonenübergang von einer wachsenden Kette zum Monomer eintreten. Für diese Annahmen konnte nun der experimentelle Beweis erbracht werden. So ließen sich mit Polyvinylchlorid und mit Vinylchloridvinylidenchloridcopolymer, gelöst in Nitro- oder Chlorbenzol, über eine *Friedel-Crafts*-Reaktion Polystyrol- und Polyindenpfropfungen erreichen; ebenso konnten auch Transstilben und Indol gepfropft werden. Das System PVC-Styrol wurde eingehend untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Becker, E. L.* u. *J. C. Neff* (Division of Immunology, Walter Reed Army Inst. of Res., Walter Reed Army Med. Center, Washington 12, D. C., USA). **Antigen-Antikörper-Reaktionen im Gelmedium. (J. chim. Physique **55**, 334–339, 1958.)

Drei verschiedene Ausdrücke zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten für das Antigen aus der Verschiebungsgeschwindigkeit der Präzipitatzone nach der Methode von *Oudin* zeigen, daß bei höherem Immunitätsgrad die Diffusion des Antigens und der Einfluß der Reaktion zwischen Antigen und Antikörper vernachlässigt werden können, doch sind diese Faktoren sonst zu berücksichtigen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keller, P. J., E. Cohen u. *H. Neurath* (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Die Proteine des Bauchspeichels vom Rind.** (J. Biol. Chem. **233**, 344–349, 1958.)

Durch Chromatographie an Zellulose-Ionenaustauschersäulen gelang die quantitative Trennung des Verdauungssaftes der Rinderpankreas. Insgesamt konnten 8 verschiedene Proteinkomponenten nachgewiesen werden, von denen 6 identifiziert wurden, nämlich: Carboxypeptidase B, Procarboxypeptidase-B, Chymotrypsinogen-B, Desoxyribonuklease und 2 Formen von Procarboxypeptidase-A. Bei der Auftrennung der kationischen Komponenten an XE-64 erhielt man: Trypsinogen, Chymotrypsinogen-α und Ribonuklease-A. Die quantitative Bestimmung ergab, daß annähernd 72% des Gesamtproteingehaltes katalytische Aktivität besitzt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koningsberger, V. V., Chr. O. van der Grinten* u. *J. Th. G. Overbeek* (Van't Hoff Lab., Utrecht, Niederlande). **Mögliche Intermediärprodukte bei der Biosynthese von Proteinen. I. Anhaltspunkte für das Vorkommen von nucleotidgebundenen, carboxylaktivierten Peptiden in der Bäckerhefe. (Biochim. et Biophys. Acta **26**, 483–490, 1957.)

In dieser Arbeit werden experimentelle Anhaltspunkte darüber gegeben, daß in der gepreßten Bäckerhefe ein dialysables, nucleotidgebundenes und carboxylaktiviertes Peptid vorkommt. Es wird gezeigt, daß dieses Peptid in einer Fraktion vorhanden ist, die im wesentlichen aus microsomalen RNP-Teilchen besteht und mit 80 S in der Ultrazentrifuge sedimentiert. Die mögliche Rolle dieses Peptids bei der Proteinsynthese des Cytoplasmas wird diskutiert. *W. Stamm* (Basel)

Cooper, J. A., L. Straumanis* u. *B. Jirgenson* (Anderson Hosp. Dept. of Biochem., Houston 25, Texas, USA). **Das Sedimentationsverhalten von verschiedenen menschlichen γ-Globulinen. (Makromol. Chemie **26**, 167–174, 1958.)

In dieser Arbeit wird aufzuklären versucht, ob zwischen den γ-Globulinen von gesunden Menschen und solchen von Krebskranken ein Unterschied be-

steht. Als Unterscheidungskriterium diente die Sedimentation. Es wurde in einem Glycinpuffer von $p_H = 7{,}0$ und einer Ionenstärke von 0,1 zentrifugiert. 95% des Proteins sedimentierte als eine zusammenhängende Komponente. Außerdem wurden eine kleine, schwerere Komponente mit $s = 9$ und eine sehr schwere Komponente mit einem $s = 20$ beobachtet. Der Sedimentationskoeffizient der Hauptkomponente $[s] \cdot 10^{13}$ war als Mittel von Globulinen von vier gesunden Menschen 6,55. Bei den Globulinen von 6 Krebskranken war der Koeffizient im Mittel 6,47. Die mittlere Neigung der Regressionsgeraden im Koordinatensystem Konzentration/Sedimentationskonstante betrug im Mittel für die Globuline von Gesunden $-m = 0{,}29$ und für die Globuline von den Krebskranken $-m = 0{,}30$. Auf Grund dieser Daten ist also kein Unterschied zwischen den Globulinen von Gesunden und Krebskranken festzustellen. Es muß aber festgehalten werden, daß die Einzelwerte der Sedimentationskonstanten ziemliche Abweichungen untereinander zeigten. Dies gilt besonders für die Werte der Krebskranken.

W. Stamm (Basel)

Fitzgerald, J. E.* u. *W. L. Koltun* (Dept. of Biochem., School of Med., Univ. of Virginia, USA). **Physikochemische und Gerinnungseigenschaften von p-Tolylazofibrinogen. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6383–6387, 1957.)

Aus der Literatur weiß man, daß biologische und physikochemische Untersuchungen an chemisch modifiziertem Fibrinogen viel zur Aufklärung des Gerinnungsprozesses beigetragen haben. Aus diesen Erwägungen heraus wurde in den hier vorliegenden Untersuchungen ein Rinderfibrinogen mit p-Tolyldiazoniumchlorid gekuppelt, um die nicht-polaren Komplemente des Moleküls zu vergrößern. Dies geschah unter der Annahme, daß durch nichtpolare Bindungen Reaktionen von Proteinen untereinander zumindest etwas stabilisiert werden könnten. Aus den vorliegenden Experimenten ergab sich, daß nur etwa 20% der angekuppelten p-Tolyazogruppen an Tyrosin und Histidin angelagert waren. Diese angekuppelten Gruppen scheinen die Struktur des Fibrinogenmoleküls nicht wesentlich verändert zu haben. Das veränderte Fibrinogen liegt auch in löslichen Polymeren vor, die sich im Gleichgewicht mit dem monomeren Produkt befinden. Nimmt die Zahl der angekuppelten Gruppen zu, so sinkt die Löslichkeit des Fibrinogens stark ab. Bei den Reaktionen des veränderten Fibrinogens auf Thrombin bilden sich fibrinähnliche Gerinnsel, welche zunehmend bröckliger und körniger und weniger kompakt werden, wenn die Zahl der angekuppelten Gruppen ansteigt. Bei den meisten Experimenten war die Aktivierungsgeschwindigkeit für die Azo-Fibrinogene langsamer als für das unveränderte Fibrinogen. Bei einem p_H von 8,2 und bei einer Ionenstärke von 0,075 waren allerdings diese Geschwindigkeiten gleichgroß. Die Polymerisation, die unabhängig von der Aktivierung untersucht wurde, war für das veränderte Fibrinogen bei einer Ionenstärke von 0,15 schneller und bei einer Ionenstärke von 0,05 etwas weniger schnell als für das unveränderte Fibrinogen. Der beobachtete Wechsel in der Löslichkeit und in den Gerinnungseigenschaften wird auf die Vergrößerung der nicht-polaren Komplemente zurückgeführt. Bei der Änderung der Gerinnung soll es auch zu nicht-spezifischen Aggregationen kommen.

W. Stamm (Basel)

5. Makromolekulare Substanzen

b) Synthetische Makromoleküle

Trementozzi, Q. A.* (Monsanto Chemical Company, Plastics Division, Springfield, Mass., USA). **Die Wirkung der Kettenverzweigung von Polyäthylen auf seine Lösungseigenschaften. (J. Polymer Sci. **23**, 887–902, 1957.)

Zwei Polyäthylenproben, die mittels der Standard-Hochdruck-Methode polymerisiert worden waren, wurden in 19 Fraktionen aufgeteilt. Ein Vergleich der Grenzviskositäten und der Zahlen-Mittel-Molekulargewichte dieser Fraktionen zeigt, daß der Raumbedarf der Polymermoleküle mit dem Molekulargewicht anomal zunimmt. Es wird gezeigt, daß dieses Verhalten nicht durch erhöhte Häufigkeit der gesamten Kettenverzweigung bedingt ist. Ein Vergleich der Grenzviskositäten von unverzweigtem und verzweigtem Polyäthylen zeigt, daß ungefähr 4 tetrafunktionelle Verzweigungspunkte pro Molekül bestehen. Ferner wurden Lichtstreuungsmessungen von geklärten Polyäthylenlösungen in Tetralin durchgeführt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Tung, L. H.* (Poly-Chemicals Res. Dept., High Pressure Lab., Midland, Mich., USA). **Molekulargewichts-Viskositätsbeziehungen und die Verteilung des Molekulargewichtes von Niederdruck-Polyäthylen. (J. Polymer Sci. **24**, 333–348, 1957.)

Es wurden Molekulargewichte von Niederdruck-Polyäthylenfraktionen durch die Siedepunktsmethode und durch die Bestimmung des osmotischen Drucks gemessen. Die Resultate für Molekulargewichte über 3750 können durch die Gleichung $\eta = 5{,}10 \times 10^4\, M^{0{,}725}$ mit der Grenzviskosität, die bei 130° in Tetralin gemessen wurde, in Beziehung gebracht werden. Alle drei Arten von Polymerfraktionen, Niederdruck-Polyäthylen vom *Ziegler*-Typus, *Phillips*-Niederdruck-Polyäthylen und Polymethylen aus dem Abbau von Diazomethan stimmen mit der obigen Beziehung überein.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Wunderlich, B.* u. M. *Dole* (Dept. of Chem., Northwest. Univ. Evanston, Ill., USA). **Die spezifische Wärme von synthetischen Hochpolymeren. VIII. Niederdruckpolyäthylen. (J. Polymer Sci. **24**, 201–213, 1957.)

Die spezifische Wärme von körnigem und gebranntem Marlex 50, einem bei verhältnismäßig niedrigen Drucken polymerisierten Polyäthylen, wurde bei Temperaturen von — 25° bis 150° gemessen. Hierbei wurde gefunden, daß die spezifische Wärme von kristallinem Marlex 50 bei Raumtemperatur etwas niedriger liegt als die früher für einen kristallinen Paraffin-Kohlenwasserstoff von unendlicher Kettenlänge vorausgesagte. Die maximale Schmelztemperatur von 134,8° liegt ungefähr 1,7° niedriger als die von Polymethylen. Innerhalb eines Temperaturbereichs von 15° schmelzen 90% des Marlex 50.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Moens, J.* u. G. *Smets* (Lab. de Chimie Macr., Univ. de Louvain, Belgien). **Alkalische und saure Hydrolyse von Polyvinylamiden. (J. Polymer Sci. **23**, 931–948, 1957.)

Alkalische und saure Hydrolyse von Polyvinylamiden und ihren N-Substitutionsderivaten wurden untersucht und mit der alkalischen und sauren Hydrolyse von einfachen homologen Substanzen verglichen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wur-

den konduktometrisch verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten wurden bei verschiedenen Temperaturen abgeschätzt, um die Aktivierungsenergien mit Hilfe der *Arrhenius*-Gleichung zu bestimmen. Der Einfluß der Polymerstruktur auf den Verlauf der Reaktionen ist nicht gering. Im alkalischen Medium üben die zunehmenden negativen Ladungen an der Polymerkette auf das Hydroxylion eine elektrostatische Abstoßungswirkung aus, und als Folge davon verursachen sie eine allmähliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Graham, R. K.* (Res. Dept., Rohm u. Haas Company, Bristol, Penn., USA). **Die Darstellung von Pfropf-Copolymeren durch Reaktion von aminoendgruppenhaltigem Polystyrol mit Copolymeren, die β-Isocyanat-Aethylmethacrylat enthalten. (J. Polymer Sci. **24**, 367–382, 1957.)

Eine Anzahl Polymerer, die hängende Isocyanatgruppen enthalten, wurden durch Copolymerisation kleiner Mengen von β-Isocyanat-Aethylmethacrylat hergestellt. Polystyrole, die durch Natriumamid-Auslösung in flüssigem Ammoniak bei — 33° hergestellt worden waren, wurden charakterisiert, und es wurde gezeigt, daß sie eine terminale primäre Aminogruppe pro Polymerkette enthalten. Zum Nachweis für gebildete Pfropfpolymere wurde Extraktion des Pfropfpolymers mit Diäthyläther und Spektralanalyse der Substanzen im ultravioletten Gebiet durchgeführt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

van Holde, K.* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Über die Elastizität von Nitrozellulose. (J. Polymer Sci. **24**, 417–427, 1957.)

Die Rückfederung von hochnitrierter Zellulose unter konstanter Zugbelastung wurde untersucht. Innerhalb eines großen Zeitbereiches wurde gefunden, daß die Dehnungs-Zeit-Kurven einer Gleichung gehorchen, die oft benutzt wird, um die Rückfederung von Metallen zu beschreiben. Bei der Rückfederung kann man eine schnelle elastische Deformation und eine Deformation, die mit der 1/3. Potenz der Zeit zunimmt, beobachten. Die erste dieser Komponenten ist der angewandten Spannung direkt proportional, während die zweite Komponente mit zunehmender Spannung sehr schnell zunimmt. Dies steht wiederum mit Beobachtungen von metallischer Rückfederung in Übereinstimmung.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Takenaka, H.* (Photo Film Res. Lab., Kanagawaken, Japan.) **Der Wechselwirkungsparameter von Nitrozellulose in Azeton. (J. Polymer Sci. **24**, 321 bis 332, 1957.)

Der Dampfdruck von Nitrozellulose in Azeton wurde in Glassystemen innerhalb des vollständigen Konzentrationsbereiches bei Temperaturen von 20° bis 60° gemessen. Nach der Theorie von *Flory* wurde der Wechselwirkungsparameter berechnet. Aus seiner Temperaturabhängigkeit wurde die freie Energie der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel in Wechselwirkungswärme- und Wechselwirkungsentropie-Komponenten getrennt.

Eine graphische Darstellung, in welcher der Wärmeausdruck gegen die entsprechenden Entropieausdrücke aufgetragen ist, ergibt eine Gerade, die durch den Ursprung geht.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Borries, B. v.* u. *J. Huppertz* (Rhein.-Westf. Inst. f. Übermiskroskopie, Düsseldorf). **Über ein Ultramikrotom. (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 484–494, 1958.)

Nach einleitender Zusammenfassung der Entwicklung der Schneidetechnik seit dem Keilschnittmikrotom *v. Ardennes*, dem Uhrglasmikrotom *Sjöstrands* und dem Ultraschallmikrotom *Krauses*, später entwickelten Schnellschnittmikrotomen und Hinweisen auf Vervollkommnungen durch freien Messerrücklauf, die Plasticeinbettung, das Abfließen der Schnitte auf Flüssigkeitsoberflächen, den Wechsel der Messermaterialien und neue Schleifweisen werden die Entwicklungsarbeiten geschildert, welche über verschiedene Zwischentypen zu dem heutigen Ultramikrotom führten, das Schneiden mit Hand, mit Handkurbel oder Motorantrieb erlaubt. Bei der Darstellung von Serienschnitten wird der zeitliche Ablauf des Schneidevorganges entsprechend praktischen Erfahrungen zweckentsprechend gesteuert, so daß auch großflächige Schnitte gleichmäßiger Beschaffenheit erhalten werden können. Die Eignung der Apparatur wird an Elektronenmikrogrammen jugendlichen Bindegewebes der Ratte demonstriert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krause, R.* (Physik. Labor. der ZWP in Fa. Daimler Benz AG., Stuttgart). **Eine Methode, die die Auswahl und Präparation eines bestimmten Bezirkes für elektronenmikroskopische Untersuchungen im Lichtmikroskop ermöglicht. (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 495–498, 1958.)

Ergänzend zu mehreren bisherigen *Zielpräparationsmethoden* wird für *metallographische* Objekte eine gut geeignete Methode entwickelt. Die für das Elektronenmikroskop zu präparierende Stelle wird mit Auflichtmikroskop für Metalle ausgewählt. Zum Unterschiede von anderen Verfahren wird mittels Prägemechanismus beim Zielen zugleich die Stelle markiert; dazu dient eine Vorrichtung aus dem am Objektiv befestigten Halter, einem Anpreßpolster und einer für Längs- oder Rundschnitte brauchbaren Schneideeinrichtung. Die an jedem Auflichtstativ anzubringende Vorrichtung ermöglicht ein Herauslösen und Aufbringen des gewählten Oberflächenabdruckes auf die Objektträgerblende ohne Vertauschen oder Verschieben des gewählten Bereiches.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Butcher, K. L.* u. *G. M. Nickson* (Chem. Engg. Dept., Univ. of Leeds, Leeds, Großbritannien). **Ein modifiziertes Eiskalorimeter. Reaktionswärme der Reaktion zwischen Hexen-1 und Schwefelsäure. (Trans. Far. Soc. **54**, 1195–1202, 1958.)

Durch Anwendung einer neuen Eiskalorimetertechnik konnte die Reaktionswärme der Bildung von 1 Mol sekundären Hexylhydrogensulfats aus 79,57%iger wäßriger Schwefelsäure und Hexen-1 bei 0° C zu 32,3 ± 0,24 kcal bestimmt werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die nachfolgende Hydrolyse des sekundären Hexylsulfats zum Alkoxoniumion innerhalb ± 0,6 kcal athermisch erfolgt. Die vorliegenden Untersuchungen haben außerdem einige Klarheit über die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei dieser heterogenen Sulfationenreaktion gebracht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Sandritter, W., G. Schiemer, D. Müller* u. *H. Schröder* (Senckenberg. Path. Inst. d. Univ. Frankf. a. M.). **Aufbau und Betrieb eines einfachen Mikrospektrophotometers (Cytophotometer) für sichtbares Licht. (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 453–476, 1958.)

Das mit Interferenzverlauffilter oder Monochromator ausgerüstete Cytophotometer für sichtbares Licht wird in seinem Aufbau beschrieben, die Arbeitsbedingungen mit biologischen Objekten und die Auswertung von Messungen unter Beachtung von Streulicht, Apertur des Kondensors, Leuchtfeldblende und optischen Bedingungen werden untersucht und anhangsweise fünf neuere Färbungsverfahren für quantitative Photometrie behandelt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Burton, H.* (Natl. Inst. for Res. in Dairying, Univ. of Reading, Großbritannien). **Die amperometrische Titration von Sulfhydrylgruppen an einer rotierenden Platinelektrode. (Biochim. Biophys. Acta **29**, 193–201, 1958.)

Die amperometrische Titration von SH-Gruppen einfacher Substanzen mit Silbernitrat wurde in verschiedenen Lösungen und Puffersystemen durchgeführt, um den Einfluß von p_H-Wert und Lösungsmittel auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen. Die in vielen Fällen sehr schlecht reproduzierbaren Resultate lassen es notwendig erscheinen, für jede Titration den geeigneten p_H-Wert experimentell zu ermitteln, für den bei gegebenem Puffer und Titrationsmittel die besten Ergebnisse zu erzielen sind. Die Ursachen für zu hohe und zu niedrige Endpunkte bei der Titration werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Rusznák, I., I. Králik* u. *K. Fukker* (Forschungsinst. f. d. Textilind. u. Inst. f. Prakt. Chem. der Techn. Univ. Budapest, Ungarn). **Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Maximaunterdrückung. IV. Molekulargewichtsbestimmung basischer Farbstoffe. (Z. physik. Chem. N. F. **17**, 56–60, 1958.)

Die polarographische Sauerstoffmaximadämpfung von fünf basischen Farbstoffen (Rhodamin, Methylenblau, Fuchsin, Auramin und Methylviolett) in $n/500$ essigsaurer Lösung wurden untersucht. Anhand der Meßergebnisse konnte gezeigt werden, daß zwischen dem Dämpfungsvermögen und dem Molekulargewicht ein quantitativer Zusammenhang besteht. Wenn man im Gebiete der Halbunterdrückung der Maxima arbeitet, ist eine ziemlich genaue Ermittlung des Molekulargewichts möglich. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Nelsen, F. M.* u. *F. T. Eggertsen* (Shell Developm. Co., Emeryville, Calif., USA). **Bestimmung der Oberflächengröße. Adsorptionsmessungen durch eine kontinuierliche Strömungsmethode. (Analytical Chem. **30**, 1387–1390, 1958.)

Messungen der thermischen Leitfähigkeit mittels eines registrierenden Potentiometers ermöglichen eine schnellere und einfachere Bestimmung der Oberflächengröße durch die mit flüssigem Stickstoff arbeitende Adsorptionsmethode. Eine bekannte Stickstoffmenge strömt durch das Untersuchungsmaterial, die herausfließende Flüssigkeit wird kontinuierlich mit einem Wärmeleitfähigkeitsmeßgerät überwacht. Verglichen mit dem üblichen Druck-Volumen-Verfahren besitzt diese Methode die Vorteile des Wegfalls der Vacuumtechnik, der ununterbrochenen automatischen Registrierung und der schnelleren und leichteren Anwendbarkeit für Routinemessungen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Johansson, G., A. Norman* u. *K. J. Karrman* (Dept. of Analyt. Chem. and Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Lund, Lund, Schweden). **Eine Hochfrequenzapparatur für die kontinuierliche Registrierung bei der chromatographischen Analyse von Gallensäuren. (Analytical Chem. **30**, 1397 bis 1400, 1958.)

Eine chromatographische Gegenphasentrennung von Gallensäuren wurde durch Anwendung einer Hochfrequenzapparatur zur Registrierung der Anwesenheit der betreffenden Substanzen im Ausfluß verbessert. Die Leitfähigkeit des Eluierungsmittels wird beim Durchlaufen durch eine äußere Zelle, die einen Hochfrequenzschwingkreis bildet, gemessen. Die Technik läßt sich auf chromatographische Methoden anwenden, bei denen organische Lösungsmittel von geringer Leitfähigkeit benutzt werden.

Die beschriebene Methode wurde zur Trennung von konjugierten und freien Gallensäuren mit Hilfe der Gegenphasen-Verteilungschromatographie angewandt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kohn, J.* (Queen Mary's Hosp., Roehampton, Großbritannien). **Membranfilterelektrophorese und Immunoelektrophorese im kleinen Maßstab. (Clin. chim. Acta **3**, 450–454, 1958.)

Eine Elektrophorese-Apparatur von kleiner Bauart mit einem Mikromembranfilter wird beschrieben. Proben von 0,0001 ml bis hinauf zu 0,01 ml mit einem Proteingehalt von etwa 5γ bis 1 mg können getrennt werden und liefern saubere und ausgeprägte Pherogramme. Proalbumine und eine noch nicht identifizierte Postalbuminfraktion wurden klar nachgewiesen. Verbunden mit der Agar-Diffusionsmethode kann dieses Verfahren erfolgreich bei der Immunoelektrophorese in kleinem Maßstab mit einem sehr sparsamen Antiserumverbrauch angewandt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Mercer, E. H.* (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hospital, Fulham Road, London SW 3, Großbritannien). **Fixierung von Bakterien für elektronenmikroskopische Untersuchungen. (Nature **181**, 1550–1551, 1958.)

Durch einstündige Fixierung in 1%iger gepufferter $KMnO_4$-Lösung (Veronalpuffer $p_H = 7{,}2$) und Einbettung in Araldit bei 90° konnten von E. coli sehr deutliche Aufnahmen erreicht werden. Diese Fixierungs- und Einbettungsmethode wurde auch bei einer Untersuchung der Beziehung zwischen Bakteriophage und Bakterium mit gleichgutem Erfolg angewandt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oehme, F.* (Lab. d. Wissensch.-Techn. Werkstätten, Weilheim, Obb.). **Zur Hochfrequenztitration von Aminosäuren und Peptiden. (Z. Naturforsch. **13b**, 461–462, 1958.)

Beim Einsatz der hochfrequenztitrimetrischen Aminosäurebestimmung im Verlaufe fermentativer Eiweißabbaureaktionen zeigte es sich, daß sich im nichtwäßrigen Lösungsmittel Eisessig offenbar nur Aminosäuren, nicht jedoch Peptide von einer beim Trypsinabbau auftretenden Molgröße bestimmen lassen. Bei der in wäßrigem Medium vorgenommenen Formoltitration wird dagegen die Summe von

Amino-NH_2 und Peptid-NH_2 erfaßt. Als Ursache für die beobachteten Unterschiede wird die verschiedene Acidität der Lösungsmittel Eisessig und Wasser vermutet. Durch Untersuchung dieses Effektes im Frequenzgebiet von 50 Hz (*Kohlrausch*-Zellen mit Elektrodenkontakt) bis 30 MHz (Kontaktlose Zellen, d. h. Hochfrequenztitration) konnte der Einfluß von Dispersionserscheinungen mit Sicherheit ausgeschaltet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vigne, J.* u. *S. Lissitzky* (Lab. des Isotopes, Hôpital Ste. Marguerite u. Lab. de Chimie biol. de la Fac. de Médicine et Pharmacie, Marseille, Frankreich). **Vorrichtung zur kontinuierlichen automatischen Registrierung der Radioaktivität auf Papierchromatogrammen. (J. Chromatography **1**, 309 bis 313, 1958.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur zur kontinuierlichen automatischen Aufnahme der Radioaktivität einer größeren Anzahl von Papierchromatogrammen. Mit der Vorrichtung läßt sich eine Bestimmungsgenauigkeit von 5% erreichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Warburg, O.* u. *G. Krippahl* (Max-Planck-Inst. f. Zellphysiologie, Berlin-Dahlem). **Weiterentwicklung der manometrischen Methoden. (Z. Naturforsch. **13b**, 434–437, 1958.)

Beschreibung von Manometriegefäßen mit verbessertem Absorptionseinsatz; mit sehr dünnem Gefäßboden für Röntgenstrahlen-Dosimetrie-, mit Birnen für die Zwei-Gefäßmethode.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Morath, J. C.* u. *J. T. Woods* (Organic Chem. Div., Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J., USA). **Analyse von Amino-Formaldehyd-Harzen. (Analytical Chem. **30**, 1437–1440, 1958.)

Ein Überblick über die Methoden zur Analyse von Amino-Formaldehyd-Harzen, die in der Textilindustrie wachsende Anwendung finden, wird gegeben; in einigen Fällen wird auf Einzelheiten eingegangen. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Amino- und des Formaldehydanteils und/oder der Methanolkonzentration bestimmter Harze werden dargelegt. Die besprochenen Harzkomponenten sind Harnstoff, Thioharnstoff, Äthylenharnstoff, Melamin und freies Gesamtmethanol. Für die Bestimmung des Gesamtformaldehyds dürfte die Chromotropsäure-Methode wegen ihrer leichten und schnellen Durchführbarkeit von besonderem Interesse sein.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Rieder, H. P.* (Forschungslab. d. Psychiatr. Univ.-Klinik u. d. Neurolog. Univ.-Poliklinik, Basel, Schweiz). **Vergleich einiger Methoden zur Bestimmung des Gesamteiweißes im Liquor und anderen stark verdünnten Lösungen. (Clin. chim. Acta **3**, 455–470, 1958.)

Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Eiweißes in der Cerebrospinalflüssigkeit wurden verglichen. Von den untersuchten Methoden (Kjeldahl, Sulfosalicylsäure, Folin-Cu und direkte Messung im UV-Licht) erwies sich die spektralphotometrische Folin-Cu-Methode aufgrund ihrer großen Genauigkeit und wegen der geringen benötigten Flüssigkeitsmenge als die für Routinebestimmungen geeignetste.

Es wurde versucht herauszufinden, warum die direkte Messung im UV nicht als zuverlässig gelten kann. Die Gründe werden diskutiert. Die Inkonstanz des nativen Liquors im Gebiet von 260 bis 280 mμ und das Verschwinden der Kuppe bei 265 mμ nach dem Ansäuern wird auf das Verhalten der Ascorbinsäure zurückgeführt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Svanborg, A.* u. *L. Svennerholm* (Med. Clinic II, Sahlgren's Hosp. and Dept. of Med. Biochem., Univ. of Göteborg, Schweden). **Bestimmung von unveresterten Fettsäuren im gesunden menschlichen Plasma. (Clin. chim. Acta **3**, 443–449, 1958.)

Eine Methode zur Bestimmung unveresterter Fettsäuren im Plasma wird beschrieben. Die gesamten Fettstoffe werden mit Methanol-Chloroform extrahiert, die nicht fettartigen Verunreinigungen durch Phasentrennung abgeschieden, die Phospholipoide chromatographisch abgetrennt und die unveresterten Fettsäuren titrimetrisch bestimmt.

Ein Vergleich mit anderen Methoden, die mit Petrol- oder Diäthyläther arbeiten, zeigt, daß dort normalerweise einige stärker an das Albumin gebundene Fettsäuren durch das Lösungsmittel nicht extrahiert und in der Bestimmung nicht erfaßt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Chartier, J., F. W. van Klaveren u. *G. Vaillancourt* (Fisheries Res. Board of Canada, Technolog. Station, Grande-Rivière, P. Q., Canada). **Aminosäurenanalyse durch horizontale Papierchromatographie.** (J. Chromatography **1**, 317–326, 1958).

Verschiedene Modifikationen der Kreis-Papierchromatographie zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren in Proteinhydrolysaten wurden untersucht. Mit dem System *n*-Butanol-2-Butanon-Wasser-Ammoniak (5 : 3 : 1 : 1) ließen sich 6 Gruppen auftrennen. Zwei davon konnten mit dem System Lutidin-Wasser noch in ihre individuellen Komponenten aufgelöst werden, drei andere mit tert. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75 : 0,8 : 24,2). Threonin tritt als getrennte Bande auf. Analysengeschwindigkeit und Trennung lassen sich verbessern, wenn man das Papier in Dreiecksabschnitte einteilt und den Startpunkt in die Nähe des Papierrandes legt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirsch, J.* u. *E. H. Ahrens*, jr. (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Die Trennung komplizierter Lipidgemische durch Chromatographie an Kieselsäure. (J. Biol. Chem. **233**, 311–320, 1958.)

Beschreibung einer Methode zur Trennung komplizierter Lipidgemische nach chemischen Klassen durch Eluierung aus einer einzigen Kieselsäuresäule. Die Methode wurde an künstlichen Gemischen der im menschlichen Plasma auftretenden Lipide erfolgreich getestet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Giovanelli, G.* (Clinica dell'Universita di Parma, Italien). u. *W. Maurer* (Inst. f. med. Isotopenforsch., Köln). **Zur Methode der Bestimmung des „pools" körpereigener Substanzen nach der Verdünnungsmethode. (Z. Naturforsch. **13b**, 420–424, 1958.)

Es wird festgestellt, daß die häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Gesamtmenge einer körpereigenen Substanz im Organismus (pool) aus zeitlichen Abfallskurven der Markierung im Serum nach Injektion der markierten Substanz eine im

allgemeinen nicht erfüllte Voraussetzung enthält. Die exakte Auswertung von zeitlichen Abfallskurven setzt bestimmte Kenntnisse über die Ausscheidungs-, Ab- bzw. Umbauverhältnisse der betreffenden Substanz voraus. Bei den zwei beschriebenen Extremfällen kann ein unterer bzw. oberer Grenzwert des pools einer körpereignen Substanz abgeleitet werden. Anwendungsbeispiele werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weimer, H. E.* u. *F. A. Quinn* (Dept. of Infections Diseases, School of Med., Univ. of Calif., Los Angeles, Calif., USA). **Seromucoid-(Mucoprotein-)Bestimmungen bei Versuchstieren. (Clin. chim. Acta **3**, 419–422, 1958.)

Der Einfluß der Perchlorsäurekonzentration auf den Hexose- und Proteingehalt der Seromucoidfraktion wurde im Serum vom Menschen, Pferd, Rind, Hund, Kaninchen, Meerschweinchen und von der Ratte untersucht. Änderungen der Säurekonzentration im Bereich 0,2 bis 2,5 n beeinflußten sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Menge der Fraktion. Im Bereich von 0,5 bis 0,7 n Perchlorsäure verursachte die Endkonzentration an Säure nur geringe Änderung der Zusammensetzung und Menge des Mucoproteins in allen Serumarten. Für den einleitenden Präzipitationsschritt bei der Isolierung der Seromucoidfraktion aller Arten muß wahrscheinlich eine Endkonzentration von 0,6 n Perchlorsäure vorliegen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

West, P. W., B. Sen* u. *N. A. Gibson* (Louisiana State University, Baton Rouge, La., USA). **Gas-Flüssigkeitschromatographie zur Analyse der Luftverunreinigung. Probenahme. (Analytical Chem. **3**, 1390-1397, 1958.)

Eine allgemeine Methode, die mit Hilfe der Gas-Flüssigkeitschromatographie arbeitet, zum Nachweis, zur Bestimmung und Abtrennung von einzelnen organischen Verbindungen wird beschrieben. Die Luftverunreinigungen werden an Aktivkohle gesammelt, dadurch, daß die Luftproben ein Bett mit kalter, aktivierter Holzkohle durchlaufen, und danach auf die Gas-Flüssigkeitschromatographiersäulen übertragen und analysiert. Der Wirkungsgrad des Verfahrens beträgt 80% in einem Nachweisbereich zwischen 1 und 50 p. p. m., wenn Luftproben von 20 Litern genommen werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Iguchi, A.* (Inst. of Chem., Coll. of Gen. Educ., Univ. of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Trennung der Polythionate mit Anionenaustauscherharzen. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 597–600, 1958.)

Der Verteilungskoeffizient von Di-, Tri-, Tetra- und Pentathionaten zwischen Anionenaustauscherharzen und verdünnter Salzsäure wurde bestimmt. Die Adsorptionsfähigkeit der Polythionate an den Anionenaustauschern DOWEX 1 — X 2, X 4 und X 8 steigt mit zunehmender Anzahl der S-Atome im Ion. Die Anwendung der Anionenaustauscherchromatographie auf die Analyse der *Wackenroder*schen Flüssigkeit wurde ebenfalls untersucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kauffmann, T.* u. *F.-P. Boettcher* (Inst. f. organ. Chemie d. T. H. Darmstadt). **Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren von Menschen-, Pferde- und Rinderhämoglobin. (Z. Naturforsch. **13b**, 467–468, 1958.)

Eine verbesserte Hydrazinolysemethode zur Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren im Hämoglobin wurde entwickelt. Nach den erzielten Ergebnissen besitzt Menschenhämoglobin zwei Polypeptidketten, deren C-terminale Aminosäure Histidin ist. Tyrosin kommt eindeutig als C-Aminosäurenendgruppe nicht in Betracht. Das von *Huisman* u. *Dozy* (Biochim. biophys. Acta **20**, 400, 1956) bei der Carbopeptidasespaltung am Menschenhämoglobin festgestellte Auftreten von 1 Mol Tyrosin läßt sich durch die Annahme erklären, daß von den beiden mit Histidin endenden Polypeptidketten eine die C-terminale Sequenz –Tyr-His besitzt. Außer Menschenhämoglobin wurden auch die Hämoglobine von Pferd und Rind untersucht. Auch hier wurden pro Mol Proteid zwei Mole Histidin als C-terminale Aminosäuren ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunstoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Baumann, H.* (Frankenthal, Pfalz). **Eigenschaften geschäumter, kalthärtender Harnstoff-Formaldehydharze. I. Teil. (Kunststoffe **48**, 362 bis 364, 1958.)

Nach DIN 7726 ist der vom Verfasser entwickelte Schaumstoff auf Harnstoff-Formaldehydbasis ein harter Schaumstoff mit offenzelliger Struktur.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Harnstoff-Formaldehydharz-Schaumstoffe wurden folgende Prüfungen, deren Ergebnisse besprochen werden, durchgeführt: Schrumpfung, Kältefestigkeit, Wärmebeständigkeit, Alterungsbeständigkeit, chemische Beständigkeit, Verhalten bei Vibration, Verhalten gegenüber Pilzen und anderen Materialien, Schwitzwasserbildung und Wärmeleitfähigkeit.

A. Giller (Wiesbaden)

Bier, G.* (Lab. für Lösungsmittel und Kunststoffe der Farbwerke Hoechst, Frankfurt a. M.-Höchst). **Polypropylen. (Kunststoffe **48**, 354–362, 1958.)

Aus der Betrachtung des Verlaufes von Additionsreaktionen nach radikalischem und ionischem Mechanismus werden die möglichen Polymerisationsreaktionen des Propylens abgeleitet. Hochmolekulare ataktische oder isotaktische Polymerisationsprodukte werden bei Verwendung von Al-organischen Verbindungen, z. B. $Al(C_2H_5)_3$, und Nebengruppenverbindungen, z. B. $TiCl_4$, als Katalysatoren erhalten. Für den dabei ablaufenden Polymerisationsmechanismus wird eine neue Theorie entwickelt, welche der Ti-Verbindung eine bestimmte Rolle im Reaktionsmechanismus zuweist. Nach dieser Theorie liegen im Kontakt verschiedene Arten von Addukten der metallorganischen und der Nebengruppenverbindung vor, an die zunächst das Propylen durch Chemisorption gebunden wird. Die Nebengruppenverbindung selbst beeinflußt die Startreaktion und das Kettenwachstum. Wenn stereospezifische Polymerisationsprodukte entstehen sollen, wird verlangt, daß das chemisorbierte Propylen bereits vor Eingehen einer neuen C—C-Bindung eine orientierte Stellung eingenommen hat.

Für die Polymerisation von Propylen wurden neue stereospezifische Kontakte, deren Zusammensetzung nicht mitgeteilt wird, die Grundlagen für ein technisches Verfahren entwickelt und der Einfluß der verschiedenen Variablen auf Polymerisa-

tionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht untersucht. Das Schema einer Polymerisationsanlage wird beschrieben. Die Eigenschaften des Polypropylens sind vom ataktischen Anteil und vom Molekulargewicht abhängig.

A. Giller (Wiesbaden)

Leuchs, O.* (Hackethal-Draht- und Kabel-Werke A.G., Hannover). **Die hochpolymeren Werkstoffe. 3. Zustände und Übergangsbereiche. (Kunststoffe **48**, 365–373, 1958.)

Die allgemeinen Zusammenhänge zwischen dem Verhalten der hochpolymeren Werkstoffe und den hauptsächlichen Moleküleigenschaften werden betrachtet und die Zustände und Übergangsbereiche, die von Thermoelasten und Thermoplasten bei steigender Temperatur durchlaufen werden, näher beschrieben. Für das Verhalten der hochpolymeren Werkstoffe sind die Kenngrößen „Molekülgestalt" und „zwischenmolekulare Kräfte" maßgebend. Die Größe „Länge der Fadenmoleküle" wird nur zur Erklärung der Erscheinungen des Fließbereiches benötigt.

A. Giller (Wiesbaden)

Yamada, S.* u. *S. Hayashi* (Chigasaki Factory, Tôkai Electrode Mfg. Co., Chigasaki, Kanagawa Prefecture, Japan). **Analyse des Härtungsprozesses in Furfurylalkoholharz. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 503–507, 1958.)

Für ein System aus Furfurylalkoholharz, Graphit als Füller und einem Beschleuniger wurden u. a. die Änderung des scheinbaren Widerstandes, des Adhäsionsvermögens sowie die Schrumpfung während des Härtungsprozesses verfolgt. Die sich aus den Resultaten ergebenden Schlußfolgerungen für die Anwendung eines solchen Zementsystemes in der Praxis werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Bueche, F.* (Dept. of Physics, Univ. of Wyoming, Laramie, Wyo., USA). **Die mechanischen Eigenschaften von natürlichen und synthetischen Kautschukarten. (Rubber Chem. Technol. **31**, 1–18, 1958; vgl. J. Polymer Sci. **25**, 305–324, 1957.)

Das Kriechspannungsverhalten von Naturkautschuk, SBR, Polybutadien und synthetischem cis-Polyisopren wurde zwischen — 70° und + 60°C untersucht, wobei die Dehnungen bei 5% lagen. Aus den Messungen kann geschlossen werden, daß die synthetischen Kautschukarten außer Polyisopren unter Vulkanisationsbedingungen, die bei Naturkautschuk und Polyisopren bereits ein festes Netzwerk herbeiführen, noch kein mechanisch stabiles Netzwerk ergeben. Dieser Nachteil ist auf das niedrige Molekulargewicht der untersuchten synthetischen Kautschuke zurückzuführen. Das Verhalten von SBR mit höherem Molekulargewicht – der zur Verarbeitung durch Ölzusatz weichgemacht werden mußte – war günstiger. Die Autoren veranschaulichen die von ihnen mit den verschiedenen Kautschukarten erhaltenen Ergebnisse durch eine Reihe von Kriechspannungskurven (Abszisse: log t) und erörtern und deuten auch die Wärmetönungen der Reaktionen.

M. Cherubim (Hannover)

Barnard, D.* (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Der ozonolytische Abbau von Copolymeren aus Naturkautschuk und Methylmethacrylat oder Styrol. (Rubber Chem. Technol. **31**, 82–85, 1958; vgl. J. Polymer Sci. **22**, 213–216, 1956.)

Ein Verfahren, das es ermöglicht, Copolymerisate aus Naturkautschuk und Methylmethacrylat (PMM) oder Naturkautschuk und Styrol (PS) quantitativ zu analysieren, wurde ausgearbeitet. Leitet man durch die Chloroformlösung der zu untersuchenden Copolymeren bei — 25°C Ozon, dann werden unter diesen Bedingungen lediglich die ungesättigten Naturkautschukketten abgebaut, sofern man der Lösung noch ein Disulfid zusetzt, das nach dem Abbau des Kautschuks mit dem überschüssigen Ozon reagiert und dadurch den fortschreitenden Abbau der PMM- oder PS-Seitenketten verhindert. Die fast unverändert gebliebenen Seitenketten können durch Methanol gefällt, abzentrifugiert und nach der Zerstörung gegebenenfalls weiter untersucht werden. Als Lösungsmittel ist bei der Reaktion Chloroform besonders geeignet, da es sowohl die Polymeren, wie auch die Abbauprodukte des Kautschuks gut löst. In einigen Tabellen fassen die Autoren die Ergebnisse ihrer nach diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen zusammen.

M. Cherubim (Hannover)

Semon, W. L.* und *D. Craig* (Goodrich-Gulf Chemicals, Inc., Cleveland, Ohio, USA). **Deuterierter Kautschuk. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 207 bis WT 209, 1958.)

Es wird die Herstellung von deuteriertem Isopren aus Aceton-D_6 und Acetylen-D_2 und die Polymerisation von Isopren-D_8 mittels eines „*Ziegler*-Katalysators" geschildert. Der erhaltene Kautschuk wurde vulkanisiert und infrarotspektroskopisch untersucht. Nach den Röntgendiagrammen kristallisierter Proben ist der deuterierte Kautschuk mit Naturkautschuk isomorph.

A. Giller (Wiesbaden)

Bueche, A. M.* (Research Labor., General Electric Comp., Schenectady, N. Y., USA). **Die grundlegenden Eigenschaften von einfachen Elastomeren. (Rubber Chem. Technol. **31**, 19–26, 1958; vgl. J. Polymer Sci. **19**, 275–284, 1956.)

In der Arbeit werden einige physikalische Eigenschaften von einfachen vernetzten Elastomeren gedeutet. So wird angenommen, daß das Zerreißen einer Probe dann eintritt, wenn der durch die Dehnung bewirkte Spannungsanstieg dem durch das Zerreißen von Bindungen verursachten Spannungsabfall gerade gleich ist. Der erstere kann aus der Dehnungsgeschwindigkeit und der Art der Spannungs-Dehnungskurve berechnet werden, und es kann auch ein Ausdruck für den Spannungsabfall gegeben werden. Die erhaltenen Gleichungen beschreiben die bei Zerreißfestigkeitsmessungen von Polydimethylsiloxanen erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit, sofern man die Fehlergrenze der Messungen in Betracht zieht. Die unter Benutzung der theoretischen Vorstellungen berechnete Aktivierungsenergie für das Zerreißen der Bindungen stimmt mit der aus Spannungsrelaxationsmessungen erhaltenen Aktivierungsenergie überein.

M. Cherubim (Hannover)

Charlesby, A.* u. *E. von Arnim* (Tube Investments Res. Labor., Hinxton Hall, Cambridge, Großbritannien). **Die Vernetzung von orientiertem Kautschuk. (Rubber Chem. Technol. **31**, 98–104, 1958; vgl. J. Polymer Sci. **25**, 151–158, 1957.)

Naturkautschuk, der durch geeignete Vorbehandlung auf dem Kalander orientiert und sodann

durch Bestrahlung mit Elektronen hoher Energie (2 MeV) – bei Abwesenheit von Vulkanisationsmitteln – vernetzt worden war, zeigte anisotrope elastische Eigenschaften. In der Richtung der Orientierung hatte er einen hohen Elastizitätsmodul und eine niedrige Bruchdehnung. Es wird angenommen, daß durch die Bestrahlung, neben der Vernetzung, auch eine Spaltung der gestreckten Molekülketten verursacht wird.

M. Cherubim (Hannover)

Novikov, A. S., T. V. Dorokhina* u. *P. I. Zubov* (Wissenschaftliches Forschungsinst. der Kautschukindustrie, Rußland). **Der Einfluß der Molekülgestalt auf die Zugfestigkeit von Vulkanisaten. (Rubber Chem. Technol. **31**, 27–29, 1958; vgl. Doklady Akad. Nauk. SSSR, **105**, 514–516, 1955.)

Bei der Prüfung vulkanisierter Butylkautschuk-Filme, die bei Gegenwart unterschiedlicher Lösungsmittel gewonnen worden waren, wurde festgestellt, daß die Zugfestigkeit der aus Tetrachlorkohlenstofflösungen hergestellten Filme höher ist als diejenige der bei Gegenwart von Benzol gewonnenen. Da die hohe Viskosität der Tetrachlorkohlenstofflösungen auf eine besonders ausgeprägte geradlinige Orientierung der gelösten Moleküle schließen läßt und da eine Streckung der aus Benzol gewonnenen Filme – vor ihrer Vulkanisation – ihre mechanische Widerstandsfähigkeit erhöht, kann man annehmen, daß gerade die gestreckten, linear ausgerichteten Makromoleküle bei der Vulkanisation stark in Wechselwirkung treten und folglich zu Vulkanisaten mit hoher Zugfestigkeit führen. Die verstärkende Wirkung von Ruß wird dadurch verursacht, daß die Kautschukmoleküle an der Oberfläche der Rußpartikeln ausgerichtet werden und dadurch unter sich und mit den Rußteilchen besonders intensiv reagieren.

M. Cherubim (Hannover)

Peter, J.* u. *W. Heidemann* (Anwendungstechn. Abt. der Farbenfabr. Bayer A. G., Leverkusen). **Eine neue Methode zur Bestimmung der optimalen Vulkanisation von Kautschuk-Mischungen. (Rubber Chem. Technol. **31**, 105–116, 1958; vgl. Kautschuk u. Gummi **10**, WT 168–172, 1957.)

Es wird eine neue Methode beschrieben, die es gestattet, den zeitlichen Ablauf der Vulkanisation zu verfolgen. Das verwendete Meßprinzip besteht in der dynamischen Schubverformung einer eingespannten Probe um die Null-Lage und der Messung der durch die Probe weitergegebenen Belastung. Im Falle einer unvulkanisierten Mischung wird dabei, bedingt durch die plastische Verformung, nur eine geringe Kraft übertragen, im Falle eines Vulkanisates demgegenüber eine größere Kraft, entsprechend dem größeren Schubmodul. Die Ergebnisse der nach diesem Verfahren durchgeführten Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit anderen durch Stufenheizung bestimmten Prüfwerten. Auch das Anvulkanisationsverhalten konnte mit Hilfe dieser Methode, deren Vorteile vor allem in dem Fortfall der Stufenheizung, den geringen Materialmengen, der raschen Durchführung und guten Reproduzierbarkeit liegen, charakterisiert werden.

M. Cherubim (Hannover)

Angier, D. J.* u. *W. F. Watson* (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts, Großbritannien). **Die Mastikation. V. Die Trennung und Strukturaufklärung von Verbindungen aus Naturkautschuk und Polymethacrylat, die bei der Mastikation gebildet wurden. (Rubber Chem. Technol. **31**, 58–72, 1958. Vgl. J. Polymer Sci. **25**, 1–18, 1957.)

Bei der Mastikation einer Naturkautschuk-Methylmethacrylat-Mischung können durch die dabei auftretenden Scherkräfte freie Radikale entstehen, die bereits unter diesen Bedingungen eine Mischpolymerisation herbeiführen. Um Aufschlüsse über die auf diese Weise entstehenden Verbindungen zu erhalten, trennten die Autoren das Polymerengemisch nach der Mastikation durch fraktionierte Fällung und Extraktion und isolierten so neben dem ungebundenen Kautschuk und Polymethacrylat zwei Fraktionen mit Verbindungen aus den beiden Polymeren. Durch Feststellung der Zusammensetzung, durch osmotische und viskosimetrische Messungen, sowie durch autoxydativen und osmolytischen Abbau der Kautschuksegmente und Isolierung der Polymethacrylatfragmente wurde die Struktur der Verbindungen aufgeklärt. Dabei wurde gefunden, daß es sich bei denselben um lineare Blockpolymere handelt, die auf ein Polymethacrylatsegment ein oder zwei Kautschuksegmente enthalten. Einen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verbindungsbildung, sowie die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen hat der *Trommsdorff*-Gel-Effekt.

M. Cherubim (Hannover)

Angier, D. J., W. T. Chambers* u. *W. F. Watson* (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Die Mastikation des Kautschuks. VI. Beziehungen zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht von Kautschuk nach der Kaltmastikation. (Rubber Chem. Technol. **31**, 73–81, 1958. Vgl. J. Polymer Sci. **25**, 129–138, 1957.)

Es wurden die Viskositäten und – durch osmotische Messungen – die Zahlenmittel-Molekulargewichte von in Luft und unter Stickstoff mastiziertem Naturkautschuk sowie von unmastiziertem Kautschuk bestimmt. Aus den Konzentrationsabhängigkeiten der Grenzviskositäten und der osmotischen Drucke wurden sodann die *Huggins*-Konstante k' (unter Benutzung der Gleichung: $\eta/c = (\eta) + k'(\eta)^2 c$) und die *Flory-Huggins*-Konstante μ (unter Benutzung der Beziehung:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + \frac{\left(\frac{1}{2} - \mu\right)}{d_2^2\, V_1}\right) c$$

bestimmt. Ein Vergleich der erhaltenen Werte zeigte, daß die *Huggins*-Konstante, die als ein Kriterium für den Verzweigungsgrad angesehen werden kann, bei der Mastikation unter Stickstoff ansteigt. Dieser Anstieg deutet – wie auch die Änderung der *Flory-Huggins*-Konstante – auf eine Verzweigungsreaktion bei der Mastikation unter Stickstoff hin. Im Verlaufe der Mastikation fallen die Viskositätswerte auf einen im allgemeinen konstanten Grenzwert ab, der nach der Mastikation unter Stickstoff höher liegt als bei in Luft mastiziertem Kautschuk. Bei dem in Luft mastizierten Kautschuk besteht zwischen der Viskosität und dem osmotisch gemessenen Molekulargewicht eine Beziehung, die durch die Gleichung von *Mark-Houwink* beschrieben werden kann. In diesem Falle ist es möglich, die Grenzviskositäten für die Bestimmung des Molekulargewichtes zu kalibrieren.

M. Cherubim (Hannover)

*Dunn, J. R., J. Scalan u. W. F. Watson (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Die Spannungsrelaxation von mit Peroxyden vulkanisiertem Kautschuk während der Photo-Oxydation.** (Trans. Faraday Soc. **54**, 730–739, 1958.)

Die Spannungsrelaxation von Naturkautschuk, der durch organische Peroxyde vernetzt worden war, wurde unter der Einwirkung von UV-Strahlen von 365 mμ bei 25 °C gemessen. Dabei zeigte sich, daß der Abbauprozeß autokatalytisch erfolgt. Die Relaxationskurven waren praktisch unabhängig von der Art des Peroxydes (Di-cumolperoxyd oder Di-t-butyl-peroxyd), mit dem vulkanisiert worden war; sehr wesentlich war aber die Anwesenheit von Sauerstoff während des Relaxationsvorganges. Mit einer Erhöhung des Sauerstoffdruckes stieg auch die Relaxationsgeschwindigkeit an, und bei Abwesenheit von Sauerstoff, das heißt bei Bestrahlung im Vakuum ($< 10^{-4}$ mm Hg) oder unter Stickstoff, wurde die Relaxation wesentlich unterbunden. Die Spannung fiel unter diesen Bedingungen lediglich während der ersten 30 Minuten ab und blieb dann konstant. Daraus kann man entnehmen, daß es sich bei der Relaxation vorwiegend um eine photoinitiierte Oxydation und nicht um eine photolytische Spaltung handeln muß. Dafür spricht auch, daß steigende Zusätze an phenolischen Antioxydantien, von denen besonders das α- und β-Naphthol untersucht wurden, die Relaxationsgeschwindigkeit verringern. – Geht man von der Ansicht aus, daß der autoxydative Abbau des Kautschuks ähnlich wie bei den einfachen Olefinen vor sich geht, dann können die Zeitabhängigkeit der Spannung und der Einfluß der phenolischen Antioxydantien durch eine Gleichung dargestellt werden.

M. Cherubim (Hannover)

*Komskaya, N. F. u. G. L. Slonimskii (Inst. der Reifenind., Moskau, Rußland). **Die gegenseitige Löslichkeit von Polymeren. 1. Die physikalischen Eigenschaften der Polymeren-Gemische.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 49–57, 1958; vgl. Žurnal fiz. Chim. **30**, Nr. 7, 1529–1536, 1956.)

Um eine Erklärung für die, im Vergleich zu den reinen Komponenten, andersartigen physikalisch-technischen Eigenschaften von Kautschukmischungen zu finden, untersuchten die Autoren verschiedene, jeweils zwei Komponenten enthaltende Mischungen zwischen Naturkautschuk, Polybutadien, Styrolkautschuk (SKS 30 u. SKS 10), Nitrilkautschuk u. a. Durch eine Reihe von Kurven, die die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften (Zugspannung, Bruchdehnung, Dauerbeanspruchung, Zerreißfestigkeit, Modul, dynamische Biegefestigkeit) der Mischungen und ihren Zusammensetzungen wiedergeben, wird veranschaulicht, daß in manchen Fällen eine stetige Änderung dieser Eigenschaften mit der Zusammensetzung erfolgt, während in anderen Fällen Maxima und Minima auftreten. Da die besonderen Merkmale der Kurvenverläufe auch bei Änderung des Füllstoff- oder Weichmachergehaltes der Mischungen bestehen bleiben, muß man sie einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden makromolekularen Mischungspartner zuschreiben. Die Autoren erklären die Unterschiede im Verhalten der Mischungen dadurch, daß in dem einen Fall – wie auch bei völlig mischbaren Flüssigkeiten – eine gegenseitige Auflösung der beiden Komponenten stattfindet, während die Anomalitäten dadurch verursacht werden, daß die Mischungspartner nur begrenzt ineinander löslich sind. Die Inhomogenität des im letzteren Falle vorliegenden Zweiphasensystems braucht sich bei den Polymerengemischen äußerlich nicht bemerkbar zu machen, beeinflußt jedoch durch ihr Vorliegen in Mikrobereichen die mechanischen Eigenschaften wesentlich.

M. Cherubim (Hannover)

*Peter, J. u. W. Heidemann (Anwendungstechn. Abt. der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen). **Eine neue Methode zur Bestimmung der optimalen Vulkanisation von Kautschukmischungen. II. Mitteilung.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 159–WT 161, 1958.)

Die in der 1. Mitteilung beschriebene Apparatur zur Verfolgung der Vulkanisation durch Messung der zeitlichen Veränderung des Schubmoduls wurde durch Einbau einer automatischen Registriervorrichtung weiter verbessert. Die Anwendungsmöglichkeiten des neuen verbesserten Gerätes, das als „Bayer-Vulkameter" bezeichnet wird, decken sich mit denen der alten Apparatur. Es erlaubt – bei Verarbeitungstemperaturen – die Messung der Anvulkanisationszeiten (scorch-time) und – bei Vulkanisationstemperaturen – die Feststellung der optimalen Vulkanisationszeiten sowie das Studium der Fließperiode und des Verhaltens bei Übervulkanisation (Reversion, Cyclisierung). Dabei können allerdings keine absoluten, sondern nur relative Werte gemessen werden, die aber in ihrem Verlauf den nach anderen Methoden erhaltenen Daten (z. B. den scorch-Kurven des Mooney-Gerätes und den an Klappen gemessenen Spannungswerten bei 300% Dehnung) entsprechen.

Bei Einsatz der Apparatur können durch Wegfall oder Einengung der Heizstufen Ersparnisse bei der Prüfung im Laboratorium erzielt werden.

M. Cherubim (Hannover)

*Reynolds, R. J. (Shell Development Co., Emeryville, Cal., USA). **Die Prüfung des Abbaus von ölgestrecktem Styrol-Butadien-Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 785–792, 1958.)

Wie bereits frühere Arbeiten gezeigt haben, wird der oxydative Abbau von Butadien-Styrol-Kautschuk, der von der Polymerisation her Eisenionen o. ä. enthält, durch den Zusatz von Öl-Streckmitteln gefördert, wobei man annehmen kann, daß die zugesetzten Öle durch Komplexbildung die Konzentration der auf die Oxydation katalytisch wirkenden Schwermetallionen erhöhen. Untersuchungen, die von den Autoren an (mit Dutrex 20 und SPX-97) ölgestreckten Butadien-Styrolpolymerisaten vorgenommen wurden, ergaben, wie u. a. an dem Verlauf der *Mooney*-Viskositäten demonstriert wird, daß Magnesiumseifen die Oxydationsgeschwindigkeit verringern, ohne die Qualität der bei ihrer Gegenwart erhaltenen Vulkanisate im allgemeinen nachteilig zu beeinflussen. Es wird angenommen, daß die Magnesiumverbindungen, wie z. B. Magnesiumstearat, die Komplexbildung der katalytisch wirkenden Eisenionen stören. Über den Einfluß und gegebenenfalls die stabilisierende Wirkung anderer Salze, z. B. der des Aluminiums, Bleis und Zinks wird ebenfalls berichtet.

M. Cherubim (Hannover)

*Scanlan, J. u. W. F. Watson (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc. Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Die Deutung der an Kautschuk während der Alterung durchgeführten Spannungsrelaxations-Messungen.** (Trans. Faraday Soc. **54**, 740–750, 1958.)

Auf Grund von Spannungsrelaxations-Messungen, die an mit Peroxyden und mit Schwefel vernetzten Vulkanisaten vorgenommen wurden, werden verschiedene theoretische Deutungen des Relaxationsverhaltens von Kautschukvulkanisaten während der Alterung, vor allem die Ansichten von *Tobolsky* und Mitarb. erörtert.

M. Cherubim (Hannover)

Luttropp, H.* (VEB. Chem. Werke Buna, Schkopau). **Die thermische Vulkanisation von synthetischem Kautschuk. (Rubber Chem. Technol. **31**, 132–146, 1958; vgl. Kautschuk u. Gummi **10**, WT 31–WT 39, 1957.)

Es wird gezeigt, daß sich Synthesekautschuke im Gegensatz zu Naturkautschuk schon durch Hitzebehandlung – bei Abwesenheit von Vulkanisationsmitteln – vulkanisieren lassen. Eine solche Thermovulkanisation wurde bei verschiedenen Kautschukarten vorgenommen. Während sich Naturkautschuk auf diese Weise nicht vernetzen ließ, war bei Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, bei Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten und bei Butadien-Blockpolymerisaten eine Thermovulkanisation möglich. Butadien-Styrol-Mischpolymerisate mit höherem Styrolgehalt ergaben allerdings nur Vulkanisate, die den mit Schwefel und Beschleunigern hergestellten nicht entsprachen. Die Untersuchung des Temperatureinflusses zeigte, daß z. B. eine Temperatur von 195 °C zur Thermovulkanisation sämtlicher geprüfter Synthesekautschuke anwendbar ist. Zusatz von Aktivruß beschleunigt den Vulkanisationsverlauf und verbessert einzelne Eigenschaften der Vulkanisate. Im Vergleich zu den Normalvulkanisaten weisen die Thermovulkanisate eine etwas geringere Zerreißfestigkeit und Zermürbungsbeständigkeit auf. Auch ihre Quellbeständigkeit ist niedriger. Sie sind dagegen günstiger im Abriebverhalten, haben etwas verbesserte elastische Eigenschaften und besitzen eine erhöhte Alterungsbeständigkeit.

M. Cherubim (Hannover)

de Meij, S.* (Enschede/Niederlande; Mitt. Nr. 321 der Rubber-Stichting, Delft-Niederlande). **Einige thermische und mechanische Eigenschaften von elektrisch leitendem Gummi. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 138–WT 148, 1958.)

Mittels besonderer Meßvorrichtungen wurde untersucht, in welcher Weise die elektrische Leitfähigkeit von zwei Naturkautschukmischungen mit 50 Tln. HAF- bzw. SAF-Ruß von der Temperatur und der Deformation der Proben abhängig ist. Dabei zeigte sich, daß der Gleichgewichtswert des Widerstandes bis zu 70 °C wenig temperaturabhängig ist, oberhalb 70 °C aber – besonders bei den Mischungen mit HAF-Ruß – stark zunimmt. Die Verfasser nehmen an, daß oberhalb von 70 °C die Widerstandserhöhung durch Zerbrechen von Rußketten gegenüber der Widerstandserniedrigung durch den negativen Temperaturkoeffizienten des Rußes und die leichtere Bildung von Rußketten überwiegt. – Eine Deformation verursacht sprunghafte Zunahme des Widerstandes durch Zerbrechen der Rußketten. Da letztere aber nachher bei der Erholung wiederhergestellt werden, sinkt der Widerstand langsam wieder ab, wobei die Leitfähigkeit (I) proportional mit dem Logarithmus der Erholungszeit (t) zunimmt: $I = A \log t + B$. – Bei dem feineren SAF-Ruß ist die Erholungsgeschwindigkeit größer als bei dem gröberen HAF-Ruß. – Leitender Gummi, der aus Latex hergestellt wurde, hat eine bessere spezifische Leitfähigkeit als Gummi aus Trockenkautschukmischungen entsprechender Zusammensetzung. *M. Cherubim* (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Koshiro, T., K. Yagami, E. Shiratsuchi* u. *T. Fujimura* (Res. Dept., Yatsushiro Mill, Kōkoku Rayon and Pulp Co. Ltd., Yatsushiro, Kumamoto, **Über die Bestimmung der Feinstruktur von Zellulose-Fasern. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 606–611, 1958.)

Bei der Aufklärung der Feinstruktur von Zellulosestapelfasern war es notwendig, neben der Bestimmung der Gesamtkristallinität auch Kristallgrößenverteilung und Qualität der kristallinen Bezirke zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Methoden zur Entfernung der amorphen Bezirke ohne Umkristallisation untersucht. Kochen am Rückfluß mit HCl-gesättigtem Methanol ergab keine vollständige Abtrennung, außerdem wirkt sich hier der Wassergehalt aus. Auch Hydrolyse erwies sich als ungeeignet, da diese Methode ebenfalls Umkristallisierung nicht auszuschließen vermag und obendrein dabei noch Zerstörung kristalliner Bereiche eintreten kann. Oxydierende Hydrolyse erscheint nach den vorliegenden Ergebnissen noch am erfolgversprechendsten zu sein, doch tritt dabei eine hohe Löslichkeit des Produktes in Alkalien auf, die von einer während der Oxydation gebildeten Carboxylgruppe oder von der Zerstörung der Wasserstoffbrückenstruktur der Kristallite herrühren kann, was noch nicht geklärt werden konnte. Der einzelne kristalline Bezirk von Viskose-Stapelfaser besitzt wahrscheinlich eine Verteilung der Kettenlängen, die bis zu einem Polymerisationsgrad von 40 reicht und ein Maximum zwischen 6 und 10 zeigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

Lorenz, W.* (Physikal.-chem. Inst. der Univ. Leipzig). **Impedanzmessungen zum Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber. (Z. physik. Chem. N. F. **17**, 136–140, 1958.)

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines ad-Atoms, das Verhältnis zwischen dem mittleren Diffusionsweg der ad-Atome und dem mittleren Abstand der Wachstumslinien und die Flächendichte der ad-Atome lassen sich als Bestimmungsgrößen des Elektrokristallisationsvorgangs durch Impedanzmessungen an Kristallisationselektroden bestimmen. Diese Größen wurden an $Ag/Ag(NH_3)_2^+$-Elektroden experimentell ermittelt. Es wurde an polykristallinen Mikroelektroden, in einigen Fällen wenige Sekunden nach der Erneuerung der Elektrodengrenzfläche innerhalb der Lösung, gemessen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kingery, W. D.* (Ceramics Div., Dept. of Metallurgy, Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Oberflächenspannung bei erhöhten Temperaturen. IV. Oberflächenspannung von Fe-Se- und Fe-Te-Legierungen. (J. Phys. Chem. **62**, 878–879, 1958.)

Nachdem in einer vorhergehenden Arbeit der Einfluß von Sauerstoff und Schwefel auf die Oberflächenspannung des flüssigen Eisens untersucht worden war, wurden nun Selen und Tellur auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften hin geprüft. Es

wurde gefunden, daß Selen die Oberflächenspannung des Eisens sehr stark herabsetzt, während die Wirkung des Tellurs vergleichsweise klein ist. Die aus der *Gibbs*-Isotherme berechnete Überschuß-Oberflächenkonzentration für das Selen, sowie die Verwendung des *Zachariasen*-Wertes ergaben, daß das Selen eine monomolekulare Schicht auf der Eisenoberfläche bildet.

Da man unter Zugrundelegung des Ganges der Polarisierbarkeit bei den Elementen der 6. Gruppe nicht zu einer Erklärung der geringeren Oberflächenaktivität des Tellurs kommt, wird diese Tatsache der kleineren Elektronegativität zugeschrieben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Chessick, J. J., A. C. Zettlemoyer* u. *G. J. Young* (Surface Chem. Lab., Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. USA). **Grundlegende Faktoren für die Bildung und Stabilität nichtseifiger Schmierfette. II. Der Mechanismus der Gelbildung. (J. Coll. Sci. **13**, 372–382, 1958.)

Hydrophobe und hydrophile Feststoffe mit großer Oberfläche flocken in *reinen* oder *trockenen* Flüssigkeiten aus, um durch Teilchen-Teilchen-Kontakt Fettgele zu bilden. In diesen Systemen sind Teilchendurchmesser und Konzentration des Verdickungsmittels wichtiger für die Gelbildung und die Fettkonsistenz als der Grad der Polarität der festen Oberfläche oder der Flüssigkeit. Bei Anwesenheit von Wasser jedoch hängt die gebildete Struktur wesentlich davon ab, ob der Verdicker hydrophob oder hydrophil ist. Wasserspuren beeinflussen merklich die Ausflockung hydrophiler Feststoffe in polaren oder unpolaren Trägersubstanzen, haben aber keine Wirkung auf den Ausflockungsprozeß hydrophober Verdickungsmittel. In unpolaren Trägern fördert Wasser die Flockungsfähigkeit polarer Verdicker, in polaren ist des Gegenteil zu beobachten.

Heptylalkohol, Amine und ihre Benzolhomologen dünnen mit polaren Verdickern hergestellte Fette sehr deutlich. Heptylaldehyd, Chlorid und Säure haben keinen allgemeinen Einfluß. Mit zunehmender Polarität des Verdickers wächst die Dünnungsfähigkeit der Zusatzstoffe an.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Young, G. J.* u. *J. J. Chessick* (Surface Chem. Lab. Lehigh Univ., Bethlehem, Pa., USA.) **Grundlegende Faktoren für die Bildung und Stabilität nichtseifiger Schmierfette. I. Untersuchung der verantwortlichen Faktoren für die Gelbildung. (J. Coll. Sci. **13**, 358–371, 1958.)

Die Öl-Verdickungsmittel-Grenzschicht wurde als der Sitz wichtiger Eigenschaften von nichtseifigen Fetten erkannt. Um Eigenart und Ausdehnung dieser Grenzschicht festzustellen, wurden in einer Reihe von Systemen zunächst die Oberflächeneigenschaften verschiedener Verdickungsmittel und die physikalischen Eigenschaften einiger Öle gemessen. Diese Eigenschaften der Öle und Feststoffe wurden mit dem Verhalten der aus ihnen gebildeten Fettsysteme in Beziehung gebracht. Die Beeinflussung der Grenzflächenschicht durch Wasser und die Auswirkung von durch Wasser induzierter Ausflockung auf die Fettbildung wurden anschließend untersucht.

Für hydrophobe Verdickungsmittel hängt die Wirksamkeit der Fettbildung direkt von der Oberflächengröße ab, wenn diese größer ist als 200 m^2/g, und fällt stark ab mit der Dicke bei kleineren Oberflächen. Die für Fette bestimmter Konsistenz erforderliche Verdickermenge hängt quadratisch von ihrer Oberflächengröße ab. Bei hydrophilen Verdickungsmitteln kann die in der Öl-Verdickungsmittel-Grenzschicht adsorbierte Wassermenge bedeutend größer sein als für hydrophobe Verdicker und tatsächlich die Konsistenz beeinflussen. Temperatur, relative Feuchte und die Arbeitsmenge des Fettes sind für die Menge des Wassers in der Grenzschicht verantwortlich. Die Polarität des Öls hat nur geringen Einfluß auf die Fettbildung durch hydrophobe Verdickungsmittel, aber große Wirkung auf den Fettaufbau durch hydrophile Verdicker. Im letzteren Fall fördert Wasser das Eindicken in unpolaren Trägersubstanzen, dünnt aber überraschenderweise solche, die mit polaren, mit Wasser mischbaren Ölen hergestellt sind.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Gieser, F.* (Düsseldorf). **Klassifikation der Wachse. (Fette-Seifen-Anstrichm. **60**, 590–592, 1958.)

Vorschlag eines Klassifikationsschemas für Wachse, das chemische Zusammensetzung und Herkunft, sowie ihre wirtschaftliche Bedeutung berücksichtigt. Es läßt erkennen, daß Stoffe verschiedenster chemischer Zusammensetzung zur Bildung wachsartiger Körper befähigt sind. Besonders wurde darauf hingewiesen, daß nicht nur langkettige Aliphaten solche Körper aufbauen können, sondern auch solche aromatischen Charakters sowie andere cyclische Verbindungen, wobei allerdings fraglich ist, ob diese Produkte auch in allen Punkten der Wachsdefinition genügen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen

Von E. W. Fischer

Kolloid-Z. **160**, 120–141

In den Legenden zu den Abb. 9, 16 und 17 muß es richtig lauten:

Abb. 9	I an Stelle von ○
	II an Stelle von ×
Abb. 16	12000 an Stelle von 15000
Abb. 17	ψ_0 an Stelle von ψ_δ.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
Etwa VIII, 115 Seiten mit 9 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 15,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit 15 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 18,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**
1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**
2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte**
3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift)*
Etwa IV, 160 Seiten mit 99 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 24,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion**
Methoden der Messung und Auswirkung
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

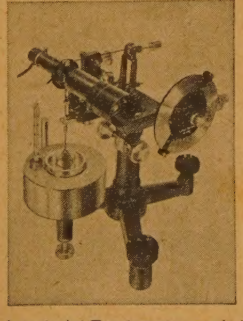
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 35,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

IN STACKS
16 Feb 50 R

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany